

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX LOURDS D'AVION EN FIN DE VIE PAR UN
PROCÉDÉ ÉLECTROCHIMIQUE

PAR
Dihia BENYAHIA

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

MONTREAL, LE 21 SEPTEMBRE 2016



Dihia Benyahia, 2016



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY
CE RAPPORT DE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hausler, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Errico Fausto, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Monette Frederic, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 31 AOÛT 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Ce mémoire constitue une étape majeure sur la voie de ma carrière professionnelle; il est dédié à toutes les merveilleuses personnes que j'ai rencontrées dans cette maîtrise.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma recherche. Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à mon directeur de recherche, Robert Hausler, pour sa bonne humeur, son support moral, ses conseils tout au long de cette maîtrise, et pour ses inépuisables sources d'idées. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir constamment motivée et encouragée. Merci pour m'avoir fait confiance!

Merci également à Maria, au technicien de laboratoire Michael, ainsi que tous les étudiants du laboratoire STEPPE.

Je tiens grandement à remercier Monsieur Jihadi Mohammed, pour ses conseils, son aide ainsi que le temps précieux qu'il m'a accordé tout au long de ce projet. Je remercie aussi tous les étudiants d'AeroEts que j'ai côtoyés Heihem, Mahdi et Mohsen.

Finalement, j'adresse une pensée toute particulière à ma mère, mon père, ma famille pour leur soutien permanent et leurs contributions multiformes tout au long des grandes étapes de ma vie.

LA RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX LOURDS D'AVION EN FIN DE VIE PAR UN PROCÉDÉ ÉLECTROCHIMIQUE

Dihia BENYAHIA

RÉSUMÉ

La séparation des métaux constitue une étape importante au cours du processus de recyclage des avions. Ce processus est devenu plus complexe et plus dangereux par la présence de plus en plus importante de différents composants toxiques.

C'est dans ce contexte que la présente recherche a examiné les effets de différents électrolytes (HCl, NaOH, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, NH₄OH) sur la séparation et la récupération de différentes couches métalliques à l'aide du traitement électrochimique, avec un voltage de 3V. En outre, l'influence des concentrations d'électrolytes (10, 5, 3, 1) mol/L a été étudiée après avoir choisi l'électrolyte le plus efficace. Les procédés de séparation ont été comparés avec et sans traitement électrochimique. Afin d'analyser la microstructure des échantillons d'aéronefs, la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'EDS et la microscopie opto-numérique ont été utilisées.

Les résultats MEB montrent que les échantillons d'avions renferment sept couches d'alliages avec différents composants, les principaux éléments sont l'aluminium, le chrome et le titane. Il a été observé que l'acide chlorhydrique présente le meilleur résultat pour la résolution complète de la couche intermédiaire qui contient l'aluminium, ce qui facilite la séparation des autres couches. L'augmentation des concentrations d'acides par l'utilisation du processus électrochimique permet de rendre la séparation des couches 14 fois plus rapide.

De ce fait, le présent travail a pu effectuer la séparation et la récupération avec succès, de trois couches chrome, aluminium et titane). Le processus de séparation permet ainsi récupérer environ 466 kg d'aluminium, 37 kg de chrome et 138 kg de titane à partir d'une tonne de déchets métalliques d'ailes d'avion.

Mots-clés : Aéronef, fin de vie, recyclage des métaux, traitement électrochimique, récupération des métaux lourds

STUDY OF RECOVERING AND SEPARATING AIRCRAFT'S WASTE METAL LAYERS BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT

Dihia BENYAHIA

ABSTRACT

Recovery of waste metals is an important step during an aircraft's recycling process, a process which has become harder and more dangerous due to the presence of different toxic components.

It's in that context that this study has investigated the effects of different electrolytes (HCl, NaOH, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, NH₄OH) on the separation and recovery of waste metals layers using the electrochemical treatment with a 3v constant voltage. In addition, the influence of electrolyte concentrations (10, 5, 3, 1) mol/l were studied after choosing the most effective electrolyte, and the separation processes were compared with and without electrochemical treatment. In order to analyze the microstructure of aircraft samples, Scanning Electron Microscopy (SEM), equipped with EDS, and opto-digital microscopy were used.

The SEM image results show that the aircraft waste contains seven layers, with different compounds, the major elements being Aluminum, chromium and titanium. It was observed that hydrochloric acid has the best result on complete solving of the middle layer that contains highest Aluminum element, which facilitates the release of the other layers. The increase of hydrochloric acid concentration and the use of electrochemical process make the separation of layers 14 times faster.

The procedure has successfully separated and recovered three layers (aluminum layer, chromium layer and titanium layer). Hence, the separation process has recovered approximately 466 kg of aluminum, 37 kg of chromium and 138 kg of titanium from 1 ton of waste metal.

Keywords: Aircraft, recycling, waste metals, electrochemical treatment, hydrochloric acid, metal recovery.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 ÉTAT DE CONNAISSANCE.....	5
1.1 Recyclage en aéronautique	5
1.1.1 Industrie du recyclage	5
1.1.2 Traitement en fin de vie des avions	7
1.1.3 Santé, sécurité et législation.....	8
1.2 Recyclage des métaux.....	9
1.2.1 Recyclage d'aluminium	9
1.2.1.1 Alliage d'avions	9
1.2.1.2 Processus de recyclage d'aluminium	10
1.2.2 Recyclage du chrome.....	11
1.2.2.1 Technologie de traitement.....	12
1.2.2.2 Techniques d'analyses	17
1.2.3 Recyclage du titane	18
1.2.3.1 Alliages de titane.....	19
1.2.3.2 Recyclage du titane	20
1.3 Électrochimie	22
1.3.1 Conception d'une cellule électrochimique.....	22
1.3.1.1 Matériaux d'électrode	23
1.3.1.2 Structure des électrodes employées	24
1.3.2 Applications environnementales.....	24
1.3.2.1 Traitement des effluents riches en métaux.....	25
1.4 Résumé et discussion	25
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE	27
2.1 Caractérisation microscopique.....	27
2.1.1 Préparation métallographique	27
2.1.2 Analyse de la microstructure	30
2.2 Cellule électrochimique	30
2.2.1 Conception de la cellule électrochimique	30
2.2.2 Mode opératoire	30
2.3 Cheminement expérimental	31
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	32
3.1 Résultats d'analyses microscopiques.....	32
3.2 Résultats électrochimiques.....	43
CHAPITRE 4 DISCUSSION GÉNÉRALE	49
4.1 Limites et voies de recherches	49
4.2 Retombées financières	52

4.3 Perspectives d'avenir	53
CONCLUSION.....	55
ANNEXE I RÉSULTATS D'ANALYSE	57
ANNEXE II ARTICLE	58
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	69

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Matériaux d'électrodes en milieu aqueux et leur domaine d'utilisation.....	23
Tableau 3.1 Longueur des couches.....	35
Tableau 3.2 Résultats d'analyse couche 3	36
Tableau 3.3 Résultats d'analyse couche 3	36
Tableau 3.4 Résultats d'analyse couche 4	37
Tableau 3.5 Résultats d'analyse couche 5	38
Tableau 3.6 Résultats d'analyse couche 6	39
Tableau 3.7 Résultats d'analyse couche 7	40
Tableau 3.8 Résultats d'analyse couche 8	41
Tableau 3.9 Résultats d'électrolyte.....	44
Tableau 3.10 Résultats de concentrations de HCl	44
Tableau 3.11 Résultats d'électrochimie.....	45

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Structure du titane (FMDM 2015).....	19
Figure 2.1 Échantillon d'une aile d'avion.....	27
Figure 2.2 Tronçonneuse de précision	28
Figure 2.3 Résine d'échantillon	29
Figure 2.4 Polisseuse de traitement	29
Figure 2.5 Cheminement expérimental électrochimique.. ..	31
Figure 3.1 Image SEM en nom de BF	33
Figure 3.2 Image SEM en mode DF	34
Figure 3.3 Image SEM en mode MIXTE.....	34
Figure 3.4 Analyse microscopique de la couche 2	35
Figure 3.5 Analyse microscopique de la couche 3	36
Figure 3.6 Analyse microscopique de la couche 4	37
Figure 3.7 Analyse microscopique de la couche 5	38
Figure 3.8 Analyse microscopique de la couche 6	39
Figure 3.9 Analyse microscopique de la couche 7	40
Figure 3.10 Analyse microscopique de la couche 8	40
Figure 3.11 Composition chimique totale.....	41
Figure 3.12 Résultats d'analyse chimique après traitement.....	45
Figure 3.13 Explication particulière d'ajouts Des chlorures	47
Figure 3.14 Séparation de couches A, B, C	48

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AFRA	Aircraft Fleet Recycling Association
ADEM	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
CRIAQ	Consortium de Recherche et d'Innovation en Aéronautique du Québec
CTA	Centre Technologique en Aérospatiale
EAA	Experimental Aircraft Association
EPSRC	Engineering and Physical Sciences Research Council
AELS	Aircraft End-of-Life Solutions
SST	Santé Sécurité de Travail
ISO	International Organization For Standardization
AAC	Association d'Agilité du Canada
PPP	Principe Pollueur-Payeur
EAA	European Aluminium Association
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscope

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITÉS DE MESURE

Volume :

L	Litre
---	-------

Masse :

t	Tonnes
g	Gramme

Énergie :

kj	Kilojoule
V	Volt
AC	Ampère
°C	Celsius

Monétaire:

CAD	Dollar Canadian
USD	Dollar American

Temps :

min	Minute
h	Heure

INTRODUCTION

Le recyclage d'aéronef constitue le nouvel enjeu environnemental dans l'industrie aéronautique. En effet, pas moins de 12 000 avions devraient être hors de circulation au cours des prochaines années (Feldhusen et al., 2011; AFRA, 2016). D'après un rapport de l'ADEME datant de 2006, 5.000 tonnes de déchets sont générés chaque année par les avions hors d'usage (Rachida Boughriet, 2013). Encore aujourd'hui, l'abandon d'avions en fin de vie à proximité des aéroports et en zones désertiques (ex : le désert de l'Arizona) est une pratique très répandue dans l'industrie aérospatial (Cyril Flouard, 2012).

En matière de législation, l'industrie aéronautique doit remplir de nombreuses obligations en matière d'hygiène, de sécurité et d'environnement et garantir la gestion sécurisée des aéronefs en fin de vie (Rachida Boughriet, 2013). Par ailleurs, l'image verte d'un traitement en fin de vie écologique s'installe progressivement en tant que critère de compétitivité, les avionneurs anticipent de remédier à cette situation. Deux projets liés au recyclage des avions ont débuté aux aéroports de Saint-Hubert. D'une part, les travaux d'Aéro Montréal, l'entreprise Avianor et l'aluminerie Alouette. D'autre part, la création d'un programme de recherche à l'aéroport de saint Hubert par l'École Polytechnique, Bombardier et le CTA (Stéphane Champagne, 2011).

Le recyclage d'avion réduit la consommation d'énergie et la pollution de l'environnement. Par exemple, un aéronef contient de 60 à 80 % d'aluminium dont le recyclage peut conserver l'énergie en évitant la génération de boues toxiques pendant le processus de la production d'aluminium. Autre exemple, pour produire 10 tonnes de titane, il faut fournir une énergie thermique où la température minimale est 950 °C; en comparant cette consommation avec la consommation d'aluminium, la consommation de Titane est 50 % plus grande que la consommation d'aluminium (Song et al., 2009).

Le recyclage et le démantèlement des avions se fait par des sociétés issues du secteur automobile et de la casse industrielle. Malgré les obligations réglementaires, ces casseurs

démantèlent un appareil de plus de cent tonnes, comme un A300, avec la pelle mécanique en seulement trois jours. Cette méthode est rapide, brutale, non sélective et inefficace (Rachida Boughriet, 2013). Le ratio de mélanges entre les différents alliages d'aluminium qui composent les trois quarts d'un avion est pourtant crucial pour la valorisation et le réemploi. En d'autres termes, *«si il dépasse un cap de plus de 3 % d'un alliage zinc-aluminium ou à base de cuivre, la valeur de rachat sera très fortement dégradée car le fondeur va devoir diluer cet alliage et ne pourra pas utiliser cet aluminium en tant que tel [...] L'objectif est de vendre au mieux ces matériaux en meilleure quantité et de réduire les risques [...] Un avion n'est pas un déchet unique mais une somme de déchets»*, relève l'expert M. Malavallon, chef de projet «recyclage et écoconception» chez Airbus et ex-directeur du projet Pamela (Rachida Boughriet, 2013).

Le recyclage mixte n'est pas productif en termes financiers et en termes d'impact environnemental. Les taux de recyclage dépassent rarement les 45 % en masse, sachant que l'essentiel est dans des conteneurs fortement mélangés. Selon l'AFRA, la valeur cumulée des pièces retirées des avions en fin de vie, vendues à environ 50% du prix du neuf, atteindrait 3,3 milliards de dollars par an. Toutefois mais elles perdent plus d'un tiers de leur valeur en trois ans, ce qui rend leur revente moins rémunératrice bien qu'elles soient recyclables indéfiniment (Bourget, 2015). Selon M. Malavallon, le processus de recyclage d'avions est complexe et dispendieux, car les aéronefs sont essentiellement constitués d'un ratio mélange de différents métaux non ferreux et alliages tels que le titane et le carbone dont la dissociation des éléments est nécessaire (Rachida Boughriet, 2013).

Un avion est constitué à plus de 60 % d'aluminium, à 15 % d'acier et à 10 % de métaux précieux comme le titane (Ayçe Çelikel, 2013). Il est composé de nombreux éléments polluants qui, abandonnés dans la nature, peuvent rapidement faire des dégâts. Ainsi, la présence de chrome, un des composants d'avions les plus toxiques, est très nocive dans l'environnement. Il peut être bio-accumulé par divers organismes, et lorsqu'il est présent dans l'eau, il peut devenir l'un des contaminants alimentaires qui affecte la santé et provoque le cancer, comme il peut aussi être bio-concentré dans les réseaux trophiques (Environnement-

Canada 1999). Le chrome est classé comme un métal rare donc le rejet des déchets constitue aussi une perte économique.

Il faut donc trouver le moyen de séparer et de récupérer le maximum de composants recyclables. *«Nous devons détecter la présence d'alliages de métaux et récupérer ce qui nous intéresse, comme le titane qui est plus rentable que l'aluminium.»* explique la coordinatrice du projet AiMeRe et présidente d'Envisa, AyçeÇelikel (Ayçe Çelikel, 2013) . Jusqu'à aujourd'hui, la valorisation du métal d'avion est la partie la moins lucrative du processus de recyclage (Ecogisements 2015), plusieurs freins empêchent la valorisation des avions, par exemple, les alliages complexes rendent le recyclage et la récupération des métaux plus dispendieux et plus difficile, qu'il faut re-séparer. (Bourget, 2015)

Ce mémoire vise donc à analyser les différents composants et alliages d'avions et à effectuer leur séparation de manière à faciliter leur récupération et leur recyclage et ce en utilisant le traitement électrochimique. La recherche se concentre particulièrement sur la séparation de trois métaux, soit l'aluminium, le chrome et le titane.

Le présent travail s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre présente donc un état des connaissances qui aborde l'industrie du recyclage et les différents procédés utilisés précisément dans l'industrie aéronautique. Il examine notamment les problématiques environnementales rencontrées lors du recyclage d'avions, avant de présenter les principales méthodes de récupération du chrome, du titane et de l'aluminium. Finalement, il présente les différentes méthodes de traitement de séparation des métaux. Le second chapitre présente tout d'abord les méthodes utilisées pour caractériser les alliages utilisés, et aborde ensuite la méthode mise en place pour la séparation des différents alliages et l'évaluation du meilleur traitement. Le troisième chapitre expose les résultats générés, avec en premier lieu les résultats d'analyse et dans un second temps les résultats expérimentaux. Enfin, le dernier chapitre discute les résultats. Une brève conclusion et des recommandations complètent le document.

CHAPITRE 1

ÉTAT DE CONNAISSANCE

Ce premier chapitre présente l'état des connaissances utiles dans le cadre de l'étude et se divise en trois parties. Une première partie introduit l'industrie de recyclage et leurs différentes méthodes de traitement en fin de vie précisément l'industrie aéronautique. Une connaissance de cette industrie est nécessaire tant au niveau des procédés de traitement et de la réglementation s'y rattachant. Une seconde partie présente ensuite le recyclage des métaux (aluminium, chrome, titane), en commençant par le recyclage d'aluminium et ses alliages ainsi que les différents procédés de recyclages environnementaux. Par la suite, les différents procédés de recyclage et récupérations du chrome ont été étudiés et finalement la recherche a présenté les différents procédés de traitement et de récupération du titane. Une dernière partie présente le traitement électrochimique avec un bref résumé de ce chapitre.

1.1 Recyclage en aéronautique

Cette première section offre tout d'abord un aperçu de l'industrie de recyclage. Elle aborde le recyclage dans trois secteurs d'industrie : l'industrie d'automobile, l'industrie d'emballages et l'industrie aéronautique. Par la suite les différentes méthodes de traitements en fin de vie rencontrées par l'industrie aéronautique. Finalement, la réglementation sur la santé et la sécurité au travail appliqué.

1.1.1 Industrie du recyclage

Plusieurs filières spécialisées dans le recyclage des métaux sont implantées en Amérique du Nord. Plus de 13 millions de tonnes de déchets sont produites par les véhicules (voitures) en fin de vie chaque année. Les procédés de recyclage de véhicules peuvent récupérer jusqu'à 75 % de la masse des métaux. Au total, 70 % des métaux récupérés sont des métaux ferreux et 5 % sont des métaux non ferreux qui représente une valeur de 50% de la valeur totale (EAA 2004, Latrémouille-Viau 2009).

Le processus de recyclage commence par le démantèlement de véhicules en récupérant les pièces réutilisables et valorisables. Par la suite les pièces seront transportées vers des centres de broyages et de tri physiques qui permettent une séparation en trois catégories : résidus de déchiquetage, métaux ferreux et métaux non-ferreux. Finalement, les métaux non-ferreux sont traités d'une façon de production de nouveaux alliages et d'autres types d'extrants (Latrémouille-Viau 2009).

Le processus de recyclage des canettes est le processus le plus développé de recyclage en fin de vie. Une fois la collecte est faite sous forme de balles, ils sont broyés par la suite. Par la séparation magnétique, les métaux ferreux sont retirés, puis un tri par jet d'air est effectué pour l'enlèvement de certains contaminants non ferreux (zinc, acier). Ensuite un traitement thermique pour retirer les revêtements et d'autres contaminants sous une température de 520 °C (Latrémouille-Viau 2009).

L'arrivée en fin de vie des aéronefs de l'ancien génération 1970-80 et la confirmation des enjeux environnementaux ont obligé les avionneurs à considérer de plus en plus sérieusement le problème en fin de vie. De plus, l'arrivée de 12 000 avions dans les 20 prochaines années avec la croissance du trafic aérien mondial annonce l'expansion d'un nouveau marché du recyclage (Entrevoisins 2012). Le recyclage en aéronautique est un marché de pays développés réparti entre l'Amérique du nord et l'Europe (Lesechos 2015). En France, l'aéroport de Châteauroux et Tarmac Aerospace à Tarbes se sont lancés dans un projet de recyclage : le premier projet avec le soutien de Boeing, le deuxième avec Airbus et plusieurs équipementiers ainsi que le spécialiste des déchets Sita. Tarmac a commencé par le démontage puis est allé vers le stockage, mais Châteauroux a effectué la démarche inverse, en Grande-Bretagne et plus particulièrement dans le centre du pays et aux frontières du Pays de Galles, un projet de recyclage est annoncé (Lesechos 2015). Au Canada, les responsables de l'industrie aéronautique cherchent des moyens de faciliter le recyclage de leurs aéronefs. Deux projets liés au recyclage des avions ont débuté aux aéroports de Saint-Hubert. D'une part, les travaux d'Aéro Montréal, l'entreprise Avianor et l'aluminerie Alouette. D'autre part,

la création d'un programme de recherche à l'aéroport de Saint hubert par l'École Polytechnique, Bombardier et le CTA (Stéphane Champagne, 2011).

1.1.2 Traitement en fin de vie des avions

L'Aircraft Fleet Recycling Association (AFRA) rassemble une cinquantaine d'entreprises d'Amérique du Nord, d'Europe, d'Asie et d'Afrique (constructeurs aéronautiques, motoristes, spécialistes du recyclage, démontages d'avions). Les opérations gérées par l'AFRA vont du stockage au démontage (prélèvement, dépollution et traitement/élimination des substances dangereuses/polluantes, démontage) (Cleansky, 2010; AFRA, 2016). Les stockages non sécurisés entraînent une pollution de sols à cause des métaux toxiques tels que le chrome, le plomb et le cadmium, d'après l'organisme de recherche EPSRC, il est difficile de séparer et réutiliser les composants d'aéronefs : plus le nombre de matériaux utilisés dans la conception d'aéronefs est élevé et varié, plus le processus de séparation est complexe (Towle 2007; Latrémouille-Viau 2009). La technologie utilisée influence largement leur rentabilité. Selon le président de la compagnie Aircraft End-of-Life Solutions, il est possible de recycler 90 % de la masse d'un avion. Cependant, la valorisation des matériaux dépasse rarement 60 % de la masse d'aéronef puisque les procédés de recyclage actuels s'avère peu rentables (Latrémouille-Viau, 2009; Malavallon, 2011).

selon l'entreprise Bartin Recycling Group, un aéronef contient 75 % de métaux, dont 85 % d'alliages d'aluminium, 2 % de cuivre, 3 % de titane et 10 % d'acier (Itzkowitch 2008; Latrémouille-Viau 2009). Le recyclage d'aluminium en provenance des avions se fait en boucle ouverte en vue d'être réutilisé dans d'autres secteurs industriels. Pour ces raisons, le recyclage en boucle fermée est une pratique non courante en aéronautique parce que les alliages d'aluminium comportent des impuretés et une variation différente pour les métaux formés durant le procédé de broyage et de recyclage (Latrémouille-Viau 2009). Dans l'industrie aérospatiale, les concentrations en silicium et fer ne peuvent pas dépasser 0,25 % et 0,15 %, car ils sont difficiles à contrôler durant le procédé de production, ce qui met en difficulté la réintroduction des alliages d'aluminium dans des composantes d'avions, D'un

autre côté, ces concentrations s'élèvent à 0,40 % dans l'industrie d'automobile, ça permettra leur réintroduction dans ce secteur (Das and Kaufman 2008; Latrémouille-Viau 2009). Les filières de valorisation d'avions sont nouveaux et peu documentées (Latrémouille-Viau 2009).

1.1.3 Santé, sécurité et législation

Le recyclage de l'aluminium peut provoquer des risques pour la sécurité et la santé des travailleurs qui sont souvent exposés à des conditions dangereuses dans le milieu de travail durant les opérations de tri des matériaux, le procédé de broyage et les procédés thermiques. Ce milieu industriel peut présenter différentes sources de nuisance et danger (bruit, poussière, chaleur). Pour améliorer cette situation, la séparation des métaux toxiques du broyage et de la fusion constitue une option intéressante pour la réduction des sources potentielles de danger. Les commissions SST font un effort pour assurer un bon environnement de travail sécuritaire, et rendre le processus de recyclage plus sécuritaire en exigeant une plus grande régulation. Des mesures doivent être prises pour concevoir la prévention qui est munie des meilleures techniques en matière de sécurité, pour maintenir la température ambiante uniforme, pour assainir l'air et pour la réduction du bruit (AAC 2009). Au niveau de recyclage d'avions, les commissions de la santé et de la sécurité du travail ont obligé les industries de recyclage de minimiser l'impact environnemental des fonderies et d'accroître la santé et la sécurité des travailleurs. De plus, la séparation des alliages toxiques comme le chrome est obligé afin d'assurer le meilleur bilan en matière de santé et sécurité (Latrémouille-Viau 2009).

En 1920, Pigou a proposé la prise en compte des effets externes liés à l'activité humaine par l'entremise d'un système de taxation. (Latrémouille-Viau 2009) Cela a conduit à l'élaboration du principe pollueur-payeur (PPP), un des principes du développement durable. Selon ce principe, le pollueur doit prendre en compte les coûts de l'utilisation ou de la détérioration des ressources environnementales. Le principe de la Responsabilité Élargie a responsabilisé les manufacturiers face à la fin de vie de leurs produits. L'objectif principal est

donc d'encourager l'écoconception et la récupération des matériaux (Latrémouille-Viau 2009).

1.2 Recyclage des métaux

Cette section aborde le recyclage de trois métaux : l'aluminium, le chrome et le titane. Chaque sous-section présente la chimie, les différents alliages et les différentes méthodes de recyclage et traitements de chaque métal.

1.2.1 Recyclage d'aluminium

L'industrie d'aluminium génère plus de 700 millions de tonnes d'aluminium chaque année, malgré elle n'a qu'une centaine d'années. En matière de consommation énergétique et d'émissions de polluants, le recyclage d'aluminium présente de nombreux avantages. Pour une meilleure compréhension des procédés de traitement et de récupération d'aluminium, une connaissance de ce secteur industriel est importante tant au niveau des alliages d'aluminium.

1.2.1.1 Alliage d'avions

L'aluminium se retrouve souvent sous forme d'alliages, qui sont constitués de différentes proportions d'aluminium et d'autres éléments tels que le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc, le magnésium, le silicium. Il existe plus de trois cents alliages différents. Deux grandes familles d'alliages ont été recensées : les alliages de corroyage et les alliages de moulage.

Il existe trois types d'alliages d'aluminium d'avion :

- les alliages A : ce sont des alliages avec les différentes proportions de : cuivre (4%), magnésium (0,5%), manganèse (0,5%), silicium (0,3%), fer (0,2%), le reste aluminium;
- les alliages B : ce sont les alliages A avec les proportions suivantes : nickel (1,2 %), un peu plus de magnésium, avec une possibilité d'une variation de cuivre, silicium et fer. Rolls-Royce a développé ce type d'alliage en remplaçant le nickel par le fer ce qui réduit l'utilisation de cuivre;

- Les alliages C : cet alliage dépend de l'inclusion de zinc et de magnésium avec différente proportion de cuivre (2,5%), Zinc (5%), magnésium (3%) et nickel (1%). Cet alliage été développé en éliminant le nickel et faire remplacer par une grande proportion de manganèse. Le choix d'alliage reste influencé par plusieurs facteurs soit la force, la ductilité, la résistance de corrosion, etc.

1.2.1.2 Processus de recyclage d'aluminium

Le réseau de recyclage d'aluminium comprend trois phases : la collecte à la source de produits en fin de vie, la préparation de l'aluminium et la mise en forme. La recherche de ce travail est limitée sur la préparation de l'aluminium.

Les lots d'aluminium collectés sont acheminés à des industries pour la préparation des métaux qui exige un grand savoir-faire technique et nécessite des équipements dispendieux. Elle constituée de deux phases principales (broyage, tri). Une phase de broyage est effectuée pour la réduction et la densification des produits collectés, il utilise différents outils en fonction des caractéristiques physiques des matériaux et de la dimension souhaitée. Les cisailleuses sont utilisées dans le broyage des produits d'aluminium, le déchiqueteur ou broyeur à déchets est utilisé pour les produits en fin de vie. Ces machines est équipé des marteaux qui tournent à une vitesse d'environ 600 tours par minute (EAA 2004; Sherbrooke-oem 2016). La deuxième phase est le tri qui est la clé du processus de recyclage, car il influence de façons directe à leur rentabilité en séparant les produits pour la réutilisation des alliages d'aluminium d'une façon plus avantageuse. Plus la composition est variée, plus le tri est difficile. Les principaux procédés utilisés dans ce processus sont :

- le tri manuel : cette méthode permet le triage des déchets. Il est basé sur la reconnaissance visuelle, ce qui explique sa faible efficacité pour les alliages;
- le tri magnétique : il est caractérisé par la séparation magnétique des matériaux non ferreux à l'aide d'un séparateur magnétique. Cette méthode est utilisée pour la récupération des pièces métalliques non ferromagnétiques ou ferromagnétiques;

- la séparation par flottation « Technologie post-shredder » : cette technique est utilisée en minéralurgie pour la séparation des minéraux. Elle est basée sur les différences d'hydrophobicité des surfaces des particules. Afin que chaque métal puisse à nouveau être utilisé séparément, le mélange de métaux est traité dans des installations de flottation qui séparent les différents métaux non-ferreux les uns des autres.
- le triage par courants de Foucault : cette méthode permet de séparer les métaux ferreux des métaux non ferreux. Elle est fondée sur un champ magnétique pour la dérivation de parcours des matériaux en fonction de leur conductivité et de leur densité. Il existe plusieurs types de séparateurs à courants de Foucault : les séparateurs à aimant permanent dynamique, les séparateurs à électroaimant, les séparateurs HF à magnétron;
- le tri optique : cette méthode permet de trier les métaux par leurs couleurs. La détection des métaux est effectuée par des capteurs. Il peut servir à trier des feuilles métalliques, des cartes électroniques, etc;
- le triage par densité : elle constitue la technique la plus utilisée pour la séparation d'aluminium, elle consiste à plonger les objets ayant des densités différentes dans un liquide qui a une densité inférieure.

La technologie de tri par « Laser- Induced Breakdown Spectroscopy» (LIBS) est la technique récente la plus performante. Elle est basée sur une analyse par faisceau de photons de la composition d'un alliage pour des pièces de 20 à 50 grammes (EAA, 2004; Green, 2007; Gaustad, et al. 2008; AAC, 2009; Latrémouille-Viau, 2009; Environnement, 2012; Schlesinger, 2013; cd2e, 2015; Febelauto, 2015; Federec, 2015; Ingrif, 2015; Sherbrooke-oem, 2016).

1.2.2 Recyclage de chrome

Le chrome est un élément chimique qui appartient aux métaux de transition. Il est un bon réducteur qui s'oxyde facilement. En effet, le chrome forme facilement des alliages avec

différents métaux qui fait partie de la série des métaux réfractaires (Haynes, 2014; Udppc, 2015).

Au milieu du 19^e siècle, des composés de chrome ont commencé à être utilisés dans l'industrie de la teinture. Ceci a été suivi par autre utilisation, dans l'industrie du tannage du cuir, réfractaire, etc. au cours du siècle. Malgré son utilisation dans l'acier qui a été accordée dès 1865, seulement après les avancées technologiques ou leur utilisation a vraiment décollé. Le chrome peut être utile comme composé d'alliage puisqu'il peut doter le nouveau composé résultant d'une dureté, d'une couleur, d'hygiène, d'une permanence et d'une force et résistance à la corrosion, la température, et l'usure. (des Parcs and Wright ; Dulski 1996; pierre and virginie 2014; Plansee 2014).

Le chrome fait partie des métaux toxiques, il peut être bioaccumulé par divers organismes dans l'eau et être bioconcentré dans le réseau trophique (Adetogun 2010; EFSA 2015). La Loi sur la santé et la sécurité du travail vise à éliminer les dangers à la source quand les modifications de méthodes de travail et les mesures d'ingénierie ne suffisent pas à réduire l'exposition à cette substance.

1.2.2.1 Technologies de traitement

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour la récupération et l'élimination du chrome, les paragraphes qui suivent abordent les principaux procédés.

La précipitation chimique est une méthode très largement utilisée pour l'élimination des composées solubles (minéraux, sels, phosphates et métaux lourds toxiques). C'est une action chimique par laquelle un corps en solution se sépare de son solvant et se dépose au fond. Elle consiste à ajouter à l'eau un précipitant de manière à ce que le produit de la réaction présente une faible solubilité et puisse être séparé de l'eau sous forme solide. (Koller, 2004; San Román, et al. 2010; Trifi, 2013; Neutralac, 2015)

La précipitation électrochimique consiste à éliminer le chrome des eaux usées. La consommation énergétique de cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle (Trifi 2013).

Les procédés d'échange d'ions sont des réactions d'échanges entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles (résine échangeuse d'ions). Les résines échangeuses d'ions sont des produits qui ont un très haut poids moléculaire constitués d'un noyau totalement insoluble, chimiquement inertes dont certains radicaux sont ionisés. Ceux-ci portent des charges positives et négatives, ces charges étant équilibrées par des actions et des anions mobiles qui sont capables de s'allier aux anions et aux cations d'un sel quelconque. L'échange d'ions se fait à la base d'un grand nombre de procédés chimique qui peuvent se classer en trois groupes principaux : élimination, substitution et séparation. Le meilleur système du traitement de chrome des solutions est un combiné, composé de résine anionique (faible) et cationique (forte). Cette combinaison présente un taux d'élimination de 95% (Trifi 2013).

Le procédé à membrane est le terme utilisé pour tout procédé de séparation au cours duquel une solution (eau + matières dissoutes) est forcée à travers une membrane synthétique. La filtration classique consiste à forcer toute l'eau amenée à travers le filtre selon le principe de la filtration « Dead end ». Le but de tout procédé à membrane est de retenir les matières dissoutes dans l'eau brute (sels, métaux lourds), pour obtenir un perméat qui n'en contienne plus. Les membranes existantes peuvent être classées selon différents critères tels que leur nature chimique, leur domaine d'utilisation, leur mode de fabrication, leur structure. (Rad, Mirbagheri et al. 2009) Ont testé quelques procédés membranaires pour l'élimination du chrome. Les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du Chrome à pH= 4 avec un taux de 90 %. Par contre pour un même pH les membranes de nanofiltration rejettent le chrome avec un taux de 75 % tandis que les membranes d'ultrafiltration le rejettent avec un taux de 40% (Rad et al. 2009; Yoon et al. 2009; Neutralac, 2015). Manpre et al.(2009) ont testé le procédé électrodialyse pour l'élimination

du chrome hexavalent. A avec un pH acide, cette méthode permet d'atteindre un taux d'élimination de 45% (Trifi 2013).

Les procédés électrochimiques d'épuration des effluents sont des traitements chimiques qui. Ils permettent d'extraire les ions d'une solution par migration à travers membrane sous l'influence d'un courant électrique, ils visent aussi à purifier les effluents (métaux lourds, eaux résiduelles industrielles contenant des hydrocarbures, matières en suspension, etc.) avant leur rejet dans le milieu naturel. Les plus fréquemment traités électrochimiquement des effluents les plus utilisés sont l'électrocoagulation. Elle est réalisée grâce à une électrode en fer ou en aluminium. L'action du courant entre les deux électrodes libère les ions métalliques (Fe^{2+} ou Al^{3+}) par l'hydroxylation à la cathode et l'oxydation à l'anode ce qui favorise la formation des floccs. Dans le traitement des surfaces, ce procédé est utilisé sur les bains de dépôts électrolytiques, sur les bains de passivation et les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage. Cette méthode est très performante. L'un de ces avantages est son faible coût de fonctionnement. Dans le cas du chrome hexavalent, l'électrocoagulation permet d'atteindre un taux d'élimination près de 100 % avec une concentration d'électrolyte NaCl 33,6 mmol, à un pH = 11, une intensité de courant fixée à 7,4 A et un temps de contact de 70 min ce qui résulte des boues contenant des métaux en solution. Ces boues ne sont pas dangereuses mais elles peuvent être gênantes pour l'environnement (Koller 2004; Trifi 2013; Hellopro 2015).

L'adsorption est un processus au cours duquel l'adsorbat (des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) vient se fixer sur l'adsorbant (la surface d'un solide). Il existe deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

- La chimisorption est l'adsorption chimique. Elle résulte des forces de liaison de nature chimique avec le transfert d'électrons. Il y a donc des créations et des ruptures de liaisons chimiques en surface entre les sites actifs et le réactif de l'adsorbant. Les applications industrielles sont la séparation des hydrocarbures, la production des gaz industriels, les traitements des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, de l'air, le séchage.

- La physisorption est une adsorption physique qui se produit sans modification de la structure moléculaire par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques (Coulson, 1979; Koller, 2004; Trifi, 2013).

Le procédé biologique consiste à éliminer des métaux lourds. Par des matériaux biologiques avec dégradation biochimique ou d'autres activités d'organismes vivants comme les bactéries, les algues, les champignons, les moisissures, les coquilles, les micro-algues, les lignocelluloses des déchets solides, le crabe, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles. Ils ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome (Camargo, Okeke et al. 2003; Koller 2004).

- La bio-augmentation est une technique qui consiste à mettre des micro-organismes (généralement des bactéries, nématodes, protozoaires, champignons) afin de traiter des zones touchées (sol et eau). Diverses études démontrent l'efficacité de cette technologie pour la réduction des chromates, et ont été publiées récemment (Koller, 2004; Massara et al. 2008; Trifi, 2013).
- La phyto-extraction est un procédé fondé sur l'utilisation des plantes qui sont capable de fixer des polluants dans leurs cellules pour l'extraction d'un polluant dans les eaux et les sols contaminés (Braud 2007). Plusieurs plantes ont été étudiées pour leurs capacités d'adsorber le chrome (*phragmite australis*, *typha*, *eucalyptus*, *bagasse*, *fogusorientalise*, *scripus*, *élodie*, *l'imanbium spongia*, *nuphorsp*, *lemna*, etc.

L'adsorption biologique présentent une haute stabilité mécanique et chimique et une haute porosité, ces facteurs optimisent sa capacité d'adsorption du chrome. Cette technologie nécessite un prétraitement des déchets (lavage, séchage) suivi d'un tamisage et d'un traitement avec l'acide phosphorique (Trifi 2013). Le principe d'adsorption consiste à extraire les métaux lourds présents dans les eaux et effluents pollués. Les résultats dépendent des propriétés texturales et de la chimie de surface des adsorbants, du pH et du milieu caractéristiques des polluants. Plusieurs adsorbants sont été étudiés pour leurs propensions à adsorber le chrome (balle de riz, pailles d'orge, son de blé, pelure d'oignons et d'ail, tige de raisin, résidus de betterave sucre, noix de coco, résidus de canola, thé, résidus de maïs, café, sciure de bois, écailles d'arachides, cendres volantes, enveloppe de grain de soya, *ocimim*

basilicum, enveloppe et fibre de coton, *pidum sitivum*, feuille de conifère, mousse de tourbe) (Crini and Badot 2007). Diverses études démontrent l'efficacité de différents adsorbants pour la réduction des chromates et ont été publiées récemment :

- “Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud an aluminium industry waste.”(Gupta, Gupta et al. 2001).
- “Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud” (Pradhan, Das et al. 1999).
- Le Centre des Technologies de l'Eau (CTE) du Cégep de Saint-Laurent et l'entreprise Metafix ont réussi à récupérer le avec la limaille de fer
- “Removal and recovery of copper(II), chromium(III), and nickel(II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns “ (Chui, Mok et al. 1996).
- “A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads” (Li, Li et al. 2008).
- “RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study” (Hafez, El-Manharawy et al. 2002).
- “Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2”(Kocaoba and Akcin 2002).

Le traitement mécanique consiste à une projection d'un abrasif (sable, grenaille, corindon, etc.) sur la surface de la pièce. Il varie selon la granulométrie et la pression de projection dans le but de faire des modifications sur la surface. Il est utilisé dans les traitements d'enlèvement des métaux de surface.

Le décapage qui est un traitement de nettoyage des surfaces qui a pour objet d'enlever les souillures existant à la surface des pièces et qui comprend deux opérations distinctes :

- **grenailage** : une technique projette des microbilles sur la surface des solides à l'aide d'une grenailleuse pour modifier la surface superficielle. Elle est utilisée dans le nettoyage des pièces mécaniques qui contiennent des alliages de chrome dans l'industrie aéronautique, automobile, navale et métallurgique. Diverses études démontrent

l'efficacité de cette technique pour la réduction des chromates, en utilisant une souffleuse avec les noix cassée (Shutpeening) (Hess et al. 1995; organo 1997).

- sablage : ce traitement industriel de nettoyage des grandes surfaces est réalisé avec des abrasifs sablés projeté à grande vitesse à l'aide d'air comprimé sur le matériau à décapier.

Voici quelques exemples de décapage :

- le processus PMB dans ce procédé de décapage par média plastique. Il utilise la projection de microbilles à l'aide d'un pistolet. La technique reste très difficile à automatiser au niveau des formes arrondies qui changent d'un avion à l'autre (Machine-outil, 2015);
- le procédé Wheatstrach est une méthode de décapage écologique utilisant l'amidon de blé. Cette méthode présente environ 85% moins de déchets que le décapage chimique (Asic-industries 2015);
- le système Flash Jet est un processus de décapage par énergie optique pulsée. C'est un processus entièrement automatisé, mais qui demande un large capital d'investissement (Coldjet 2015).

1.2.2.2 Techniques d'analyses

Les analyseurs de métaux NITON sont des spectromètres de fluorescence X portables. Ils ont été conçus pour réaliser facilement des analyses sur tous types de matériaux tels que métaux (solides ou liquides). Ils permettent d'effectuer une analyse directe sur site.

La microscopie électronique à balayage est une technique qui consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser. Elle peut produire des images de la surface d'un échantillon.

La chromatographie constitue une technique analytique qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

La spectrométrie par absorption est une méthode d'analyses quantitatives, relative. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental. La préparation de l'échantillon est souvent nécessaire (dissolution d'un alliage par exemple). Cette méthode permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/L). (Techniques-ingenieur, 2016).

1.2.3 Recyclage du titane

Le titane est un matériau industriel de symbole Ti, de numéro atomique 22 et de poids atomique 48. C'est le 10^e élément par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Il est un métal de transition résistant à la corrosion, avec un léger aspect blanc métallique. Il possède des propriétés exceptionnelles d'élasticité et de ductilité. En effet il est principalement utilisé dans les alliages résistants et légers et son oxyde est utilisé comme pigment blanc.

Le titane employé en métallurgie est soit « pur » soit « allié » en fonction du pourcentage de ces différents éléments. On distingue quatre types de Ti-cp. Le Titane peut contenir aussi d'autres impuretés en insertion tels que l'aluminium, le vanadium, le palladium, le nickel ou même le cuivre.

Le titane se présente sous deux formes allotropiques, comme il est montré dans la figure 1 :

Le titane alpha (Ti α) est la forme la plus stable à température ordinaire. Il peut également cristalliser dans le système cubique centré (CC). Le titane bêta (Ti β) qui existe aux températures élevées jusqu'au point de fusion (FMDM, 2015; Udppc.asso, 2015).

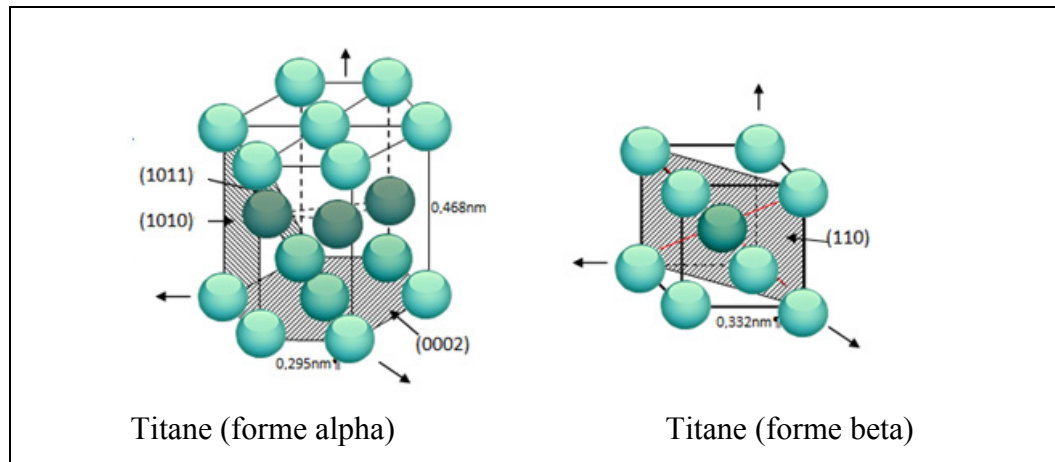


Figure 1.1 La structure du titane.
(FMDM 2015)

Le titane est un métal extrêmement oxydable, il peut s'oxyder spontanément en cas de rayure de la surface en présence d'air ou d'eau, ce qui explique leur utilisation dans différents procédés industriels. Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité à des températures ambiantes.

1.2.3.1 Alliages de titane

Il existe trois catégories d'alliages de Ti selon la nature d'éléments d'addition :

- les alliages alpha : ce sont des alliages soudables difficiles à former à froid qui conservent de bonnes caractéristiques thermiques cryogéniques jusqu'à 500/550°C;
- les alliages bêta : résistants à chaud, les traitements thermiques sont efficaces avec ces alliages. Ils sont formables à froid mais instables au-dessus de 350°C et fragiles au-dessous de -70°C;
- les alliages biphasés alpha-bêta : ces alliages ont des caractéristiques intermédiaires qui représentent un compromis entre les propriétés des deux structures. Ils sont plus faciles à former et plus difficiles à souder et à usiner (FMDM 2015).

Le titane est appliqué dans différents domaines industriels, sa plus grande utilisation est faite sous forme de dioxyde de titane (TiO_2) comme un pigment utilisé dans les peintures domestiques, les matières plastiques, les céramiques, le papier, etc. Il est utilisé dans les peintures par les astronomes, car il constitue de très bons réflecteurs des infrarouges. Les domaines d'aéronautique et d'aérospatiale sont les premiers utilisateurs historiques du titane. Il est employé sous forme de pièces forgées ou de boulons dans la plupart des avions. Il est employé aussi dans les éléments de moteur. En effet, il est constitué 6 à 9 % de la masse des avions. Sa résistance au sulfure d'hydrogène et au dioxyde de carbone fait un des éléments les plus utilisés dans la fabrication des réacteurs nucléaires pour la minimisation du nombre d'arrêts de tranches. Le titane résiste au. Il est donc utilisé dans les processus de blanchiment de la pâte à papier. L'Industrie militaire emploie largement le titane dans les blindages (porte-avions américains). Il est utilisé aussi dans la coque des sous-marins russes nucléaires de la classe Alfa. Le secteur d'automobile est un autre secteur d'application. Il est utilisé surtout dans les marques américaines, allemandes et japonaises qui introduisent des pièces de titane dans les voitures. Au niveau médical, des outils en titane sont utilisés en chirurgie (Encyclo-ecolo 2015; FMDM 2015).

1.2.3.2 Recyclage du titane

La récupération de ce métal est compliquée, car il demande de nombreux procédés. Le recyclage est tout d'abord une question de tri des matières et de conditionnement. Les techniques de réintroduction de ces produits dans la chaîne industrielle sont plus contraignantes. Selon les prévisions actuelles, l'éponge de titane peut valoir 11,38 \$US/kg (minesqc, 2016). Du point de vue des propriétés spécifiques, les alliages de titane se placent avant les alliages d'aluminium et les aciers. Cela explique le développement important du titane dans les domaines aéronautiques (Louvigné, 2008; Techniques-ingenieur 2016).

EcoTitanium est la première usine de recyclage de titane en Europe. Elle a été posée sur la commune de Saint-Georges-de-Mons en Auvergne pour permettre à l'industrie aéronautique européenne d'avoir une nouvelle voie d'approvisionnement en titane. Le client retourne les

chutes produites lors de l'usinage de titane. Un four de fusion plasma recyclera alors ces chutes sous forme de lingots qui seront transformés sur le site UKAD spécialiste de la fabrication d'éponge de titane. Le démarrage de cette usine est prévu au cours du premier semestre 2018 pour atteindre un rythme régulier en 2022 (actu-environnement, 2013). Le taux de recyclage du titane est de seulement 20 % au niveau mondial. Le développement des procédés de recyclage a donc un intérêt tant économique que stratégique en l'absence des technologie de traitement du titane et surtout dans l'industrie aérospace (CETIM 2015).

La récupération du titane est une étude récente, Diverses études démontrent l'efficacité de différentes méthodes de récupération de titane :

- la récupération de titane des boues rouges par l'acide sulfurique (Agatzini-Leonardou, Oustadakis et al. 2008). La recherche en laboratoire a mis l'accent sur la récupération de titane de la boue rouge qui provient de la production d'aluminium. Le procédé est basé sur l'extraction du titane avec l'acide sulfurique dilué dans les conditions atmosphériques sans traitement préliminaire. La caractérisation de cette boue a été faite par la microscopie à balayage. L'efficacité de récupération a atteint 64.5%;
- La récupération des déchets métalliques en titane. En utilisant les déchets de chlorure (Zheng and Okabe 2008), les chercheurs ont développé un procédé de recyclage de la ferraille (Ti) en utilisant les déchets de chlorure par le procédé Kroll. Les résultats montrent que Ti métallique peut être récupéré sous la forme de $TiCl_4$ en utilisant $FeCl_2$, ainsi que les produits $TiCl_4$ et de Fe peuvent être facilement récupérés séparément.
- Une étude sur la récupération du titane des acides fluorhydrique sable d'ilménite (Biswas et al. 1992) a été menée par différentes techniques : la précipitation chimique en utilisant HNO_3 , HCl , $NaOH$, $NaCO_3$, suivi par une filtration. Le rendement global de récupération a été supérieur à 92%. Les acides peuvent être récupérés et recyclés;
- Le recyclage des déchets de titane alpha qui provenaient des déchets technologiques a été étudié par Veronesi et al. (2013). Cette étude a utilisé le traitement thermique en déterminant la faisabilité industrielle de la fabrication de titane recyclé. La

récupération de titane de la suspension brut (slurrycrude) avec la distillation réactive de NaCl-AlCl_3 a été étudié par Xiang et al. (2014). Les résultats expérimentaux ont montré que le titane de la suspension peut être récupéré efficacement par distillation avec NaCl-AlCl_3 . La séparation des alliages de titane des produits en fin de vie a été recommandée par Lu al. (2012) après l'analyse thermodynamique des alliages;

- la récupération du titane avec le procédé électrochimique par Larson et Eagar (1998).

1.3 Électrochimie

Cette section décrit les principes de base en électrochimie, indique la conception d'une cellule électrochimique puis énonce l'application environnementale et les différents procédés de traitement.

L'électrochimie est la discipline qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle couple les phénomènes chimiques avec les échanges d'énergie électriques. En effet, elle comprend toutes les technologies issues des travaux scientifiques (électrodéposition, corrosion, électrolyse, batteries, etc.). Les technologies électrochimiques environnementales peuvent contrôler la pollution et recycler des matériaux. Toutefois, leur rentabilité et leur efficacité dépendent donc largement des coûts reliés à l'électricité utilisée. Ces procédés deviennent particulièrement avantageux si l'utilisation de sources d'énergie renouvelable est faite. Donc dans tous les cas, une étude technico-économique est nécessaire (Walsh, 2001; Beauchesne, 2008).

1.3.1 Conception d'une cellule électrochimique

La compréhension des réactions aux électrodes (réactions anodiques, cathodiques, densité de courant, etc.), la sélection des matériaux d'électrodes et des paramètres généraux de fonctionnement de la cellule sont des étapes importantes pour concevoir un procédé électrochimique.

1.3.1.1 Matériaux d'électrode

Il est important de déterminer la surface active d'électrodes. En effet, lorsque les rendements chimiques sont insuffisants, il devient nécessaire d'augmenter la surface. Le choix du matériau d'électrode dépend du procédé visé et des conditions de l'électrolyte. La résistance de l'anode doit être maximisée (Beauchesne 2008). Les matériaux insolubles qui peuvent résister à la corrosion sont limités, car la plupart des alliages et des métaux ne résistent pas aux ions chlorures (Beauchesne 2008; Hine 2012). Le Tableau 1.1 présente le potentiel des matériaux d'électrodes couramment employés en électrochimie.

Tableau 1.1 Matériaux d'électrodes en milieu aqueux et leur domaine d'utilisation (Beauchesne 2008).

	Matériau	Type de milieu	Tension de fonctionnement /ERH
Anodes	PbO ₂	Acide	Inférieure à 2,5V
	RuO ₂	Acide	Inférieure à 1,6V
	NiO.OH/NiO ₂	Alcalin	Inférieure à 1,6V
	Pt ou Pt/RuO ₂	Acide ou alcalin	Inférieure à 2,2V
	Carbone, graphite	Acide ou alcalin	Inférieure à 1,5V
	Ag/AgO	Alcalin	Inférieure à 1,8V
Cathodes	Ni de Raney	-	Supérieure à - 0,5V
	Alliage de Ni/Fe	-	Supérieure à - 0,5V
	Composés de Ni/Mo	-	Supérieure à - 0,4V
	Composés platinisés (carbone et platine)	-	Supérieure à - 0,3V
	Pb, Hg	-	Supérieure à - 1,2V
	Hydrures métalliques (LaNi ₅ , Pd, Ag/Pd)	-	Entre - 0,2 et - 0,3V

Les matériaux de cathodes doivent permettre une électrodéposition adéquate des métaux. Il s'agit principalement de l'aluminium, des alliages de cuivre et des aciers. Les électrodes d'aluminium peuvent générer plus d'hydrogène gazeux que l'acier inoxydable. De ce fait, la présence de 12% de Cr inhibe toute corrosion grâce à la formation d'une couche fine d'oxyde de Cr à la surface de l'acier (Beauchesne, 2008; Hine, 2012). Le Cu est plus dispendieux que d'autres matériaux tels l'aluminium ou l'acier mais il est un bon conducteur d'électricité pour une utilisation à la cathode. Dans le cas d'un procédé d'électrodéposition de cuivre, il est avantageux d'utiliser ce

type de matériau pour la réutilisation d'électrodes dans l'industrie métallurgique (Beauchesne, 2008).

Les matériaux d'anode doivent résister à la corrosion pour éviter l'ajout des métaux dans la boue traitée. Les matériaux utilisés sont le plomb, le carbone, les revêtements catalytiques, les métaux nobles et le graphite. L'anode de graphite est entièrement durable en milieu HCl concentré mais il est déconseillé pour les électrolytes d'acide sulfurique. Les anodes de types plombs sont recommandées en milieu d'acide sulfurique, mais se corrodent sérieusement en présence d'ions chlorure (Beauchesne, 2008; Hine, 2012).

1.3.1.2 Structure des électrodes employées

La plus simple cellule électrochimique est constituée d'électrodes planes verticales. Elle permet une meilleure turbulence dans le milieu. L'utilisation d'une cellule à électrodes concentrique est aussi possible. Elle est appliquée à la récupération de métaux précieux. Il est aussi possible d'utiliser une cathode rotative, ce qui permet une élimination efficace des métaux (Beauchesne 2008). L'électrochimie implique l'échange d'électrons entre deux espèces chimiques. Elle constitue donc une réaction d'oxydoréduction (oxydation anodique et réduction cathodique). La réduction par définition est celle par laquelle un composé reçoit des électrons. L'oxydation est la réaction par laquelle un composé libère des électrons (Beauchesne, 2008).

1.3.2 Applications environnementales

Les technologies électrochimiques environnementales peuvent contrôler la pollution, de recycler des matériaux (ex. placage de métaux précieux), ils permettent aussi l'élimination des contaminants d'eau ainsi que la conversion efficace de l'énergie. L'application environnementale des procédés électrochimiques présente un grand intérêt qui réside principalement dans la facilité d'automatisation et leur aspect peu polluant. Ils présentent plusieurs avantages: contrôle efficace des réactions, réactifs non polluants

1.3.2.1 Traitement des effluents riches en métaux

Les effluents contaminés en métaux causent des problèmes environnementaux. Un traitement par oxydation anodique d'effluents des ions métalliques a été développé par Hua et al. (2015). La récupération de métaux des sols contaminés a été étudiée par différents chercheurs (Reddy et Cameselle, 2009). Un traitement des lixiviats acide de boues d'épuration a été testé avec des électrodes monopolaires et bipolaires d'aluminium, d'acier et d'acier inoxydable (Beauchesne, 2008). Une recherche similaire a été effectuée pour la décontamination des lixiviats de chaux usées d'un incinérateur (Beauchesne, 2008).

1.4 Résumé et discussion

La durée de vie moyenne d'un avion étant d'environ 30 ans, plus de 12 000 avions seront hors service dans les 20 prochaines années, et par conséquent leur stockage ne constitue plus une solution adaptée (Feldhusen et al. 2011; AFRA, 2016). L'industrie aérospatiale a besoin d'un procédé économique et écologique pour le recyclage des avions qui est applicable à une large gamme de matériaux. Le recyclage permettra de réduire la consommation de la pollution, de l'énergie et l'environnement. À titre d'exemple, environ 60 à 80% des structures d'avion sont constituées d'alliages d'aluminium, ce qui a généré une production totale de 192 000 tonnes d'aluminium en 2008. Le recyclage d'aluminium peut économiser de l'énergie comme il peut éviter les boues toxiques issues de la production d'aluminium. Comme autre exemple, la production de 10 tonnes de titane requière environ 10 jours de traitement à 950°C. Vu que l'énergie requise pour la production de titane est de 50% plus élevée que celle requise pour la production d'aluminium, il en résulte que le recyclage de titane par rapport à celui de l'aluminium permettait d'économiser davantage l'énergie (Song et al. 2009).

Par ailleurs, le processus principal de recyclage des alliages d'aluminium qui a été utilisé par les recherches antérieures est le broyage et la fusion. Cette méthode nécessite environ 5% de la production d'énergie du nouveau métal (Mouritz 2012; AFRA 2016). Aussi, il y a eu

quelques recherches sur les déchets métalliques de l'avion. Récemment, l'AFRA (Aircraft Fleet Recycling Association) a utilisé le broyage et la technique de fusion de métal. Toutefois, avec ce processus, les matériaux sont moulés sans les séparer du revêtement qui contient de nombreux métaux dangereux et toxiques, comme le chrome, ce qui rend le processus trop complexes et couteux en temps (Asmatulu et al. 2013). Le processus de fusion requiert 6000 kcal / kg d'énergie pour le métal des déchets, des coûts élevés d'exploitation en raison du grand nombre d'opérations, et une forte pollution due aux fumées et crasses générées lors de la fusion de la ferraille (Samuel, 2003). Par contre, les recherches récentes proposent de nouvelles méthodes pour le recyclage des alliages d'aluminium utilisés, telles que la méthode «Laser Induced Breakdown Spectroscopy» (LIBS) qui est la seule qui sépare individuellement les alliages d'aluminium des alliages. La limitation majeure pour la LIBS est que la surface de la ferraille d'aluminium doit être sans peintures, puisque le laser à impulsions ne peut pénétrer jusqu'à une profondeur de 30 Å ou moins sur la surface de l'aluminium (Gesing et Wolanski 2001; Bell et al.2003).

Les autres recherches proposent des procédés de traitement thermique avec pression, mais ces méthodes sont coûteuses (Fogagnolo, Ruiz-Navas et al. 2003). Toutes les méthodes mentionnées ci-dessus et dans la section «Etat des connaissances» sont dispendieuses et non applicables à l'industrie aéronautique de recyclage. De nombreuses recherches dans différents domaines (traitement des eaux usées, des sols, etc.) ont proposé d'utiliser un traitement électrochimique pour l'extraction des métaux en utilisant différents acides et les bases (Asmatulu et al. 2013). Par contre, il y a peu de recherches dans l'industrie aéronautique. C'est ainsi que la présente étude cherche à appliquer le traitement électrochimique sur les métaux d'aéronefs en fin de vie. Ce traitement sera utilisé afin de séparer et de récupérer les différentes couches de déchets métalliques d'avions.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre détaille la méthodologie employée dans les travaux et se divise en deux parties. La première partie traite de l'approche utilisée pour la définition structurelle de l'échantillon. la seconde partie présente le cheminement suivi pour la séparation des métaux et les traitements utilisés.

2.1 Caractérisation microscopique

Il est nécessaire de bien connaître la caractéristique des métaux pour savoir quelle équipement et quelle technique utiliser pour leur séparation. Pour effectuer la caractérisation microscopique, une aile d'avion a été découpée en des pièces rondes avec un rayon de 1,3 cm et une surface de $5,31\text{cm}^2$, et un poids qui varie entre 1,1g et 1,2g, afin de faciliter l'analyse et le traitement électrochimique. La figure 2.1 montre les échantillons utilisés.



Figure 2.1 Échantillons d'une aile d'avion

2.1.1 Préparation métallographique

Afin de pouvoir mettre la pièce d'avion en place sur le microscope, différents étapes s'avèrent nécessaires.

- Découpage avec une tronçonneuse de précision

Des échantillons ronds de diamètre 2,6 cm d'une aile d'avion ont été découpés, en utilisant une tronçonneuse de précision pour éviter la déformation de l'échantillon durant le processus de découpage.

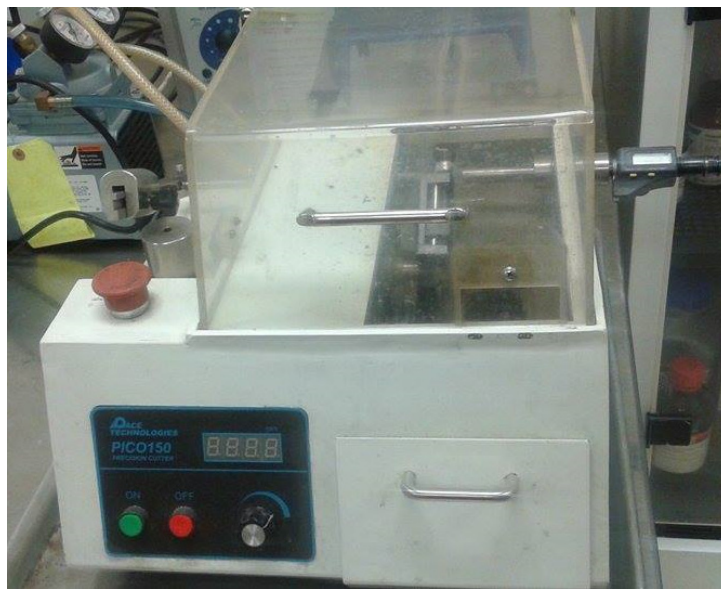


Figure 2.2 Tronçonneuse de précision

- Enrobage avec la résine en utilisant une enrobeuse

L'échantillon est moulé dans une résine conductrice en vue de l'analyse de la microstructure, comme présenté dans la figure 2.3.



Figure 2.3 Résine d'échantillon

- Polissage de l'échantillon:

L'échantillon est poli avec différents papiers abrasifs pour réduire la taille des rayures. La figure 2.4 présente les polisseuses utilisées.



Figure 2.4 Polisseuse de traitement

2.1.2 Analyse de la microstructure

L'analyse avec le microscope électronique DSX500 a permis de réaliser des observations de l'échantillon guidées par l'écran tout au long de la procédure, depuis l'observation et l'analyse, jusqu'au rapport final.

L'analyse avec la microscopie électronique à balayage (SEM, Hitachi TM3030 Table Top Microscope) a permis de visualiser et de faire une analyse chimique de la surface de la pièce et de chaque couche. La figure 2.6 présente le SEM utilisée.

2.2 Cellule électrochimique

Cette partie présente le cheminement suivi pour la séparation des métaux et les essais électrochimiques avec différents acides en changeant différents paramètres. Les principaux aspects à définir lors du développement d'un procédé électrochimique sont la conception de la cellule électrochimique et le choix des réactifs, incluant l'ajout ou non d'électrolytes regroupés selon les paramètres étudiés. Globalement, lorsqu'il s'agit d'essais comparatifs; il faut sélectionner le matériau, étudier l'impact des électrolytes et le temps de traitement.

2.2.1 Conception de la cellule électrochimique

Les essais ont été réalisés avec un prototype de cellule électrochimique qui consiste en un générateur électrochimique, la cathode étant du plomb (un ancien morceau de tuyauterie.) Rectangulaire, sa surface doit être au moins égale à celle de l'échantillon de dimension 2*2cm, l'anode étant l'échantillon. L'anode et la cathode sont reliées avec des fils de cuivre.

2.2.2 Mode opératoire

Une barre de cuivre est placée en travers d'un bécher de 500 ml. D'un côté, l'échantillon est suspendu à l'aide d'un fil de cuivre, et le morceau de plomb est placé de l'autre côté. La pince

négative du chargeur est connectée sur le fil supportant le plomb, la pince positive sur celui supportant l'échantillon. Lorsque tout le traitement est terminé, un rinçage de l'échantillon est fait avec de l'eau courante, suivi d'un séchage. Le protocole expérimental suivi est présenté à la figure 2.5.

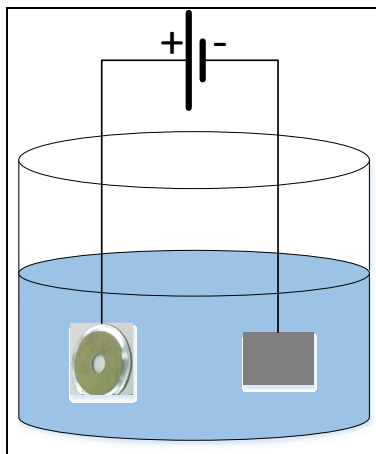


Figure 2.5 Cheminement expérimental électrochimique

2.3 Cheminement expérimental

La recherche a débuté avec une étude comparative pour comparer l'effet des différents électrolytes dans le procédé de séparation, acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) et bases (NH_4OH et NaOH). Pour ce faire, des solutions de 500 mL ont été préparées avec une concentration de 3.3 mol/L des différents électrolytes. La durée de traitement était de une à 24 heures. Les expériences ont été réalisées à une température ambiante avec un voltage constant de 3 V. A chaque essai, des échantillons métalliques ont été prélevés en fin de traitement et ont été analysés.

Après avoir choisi le meilleur électrolyte, différentes concentrations d'électrolytes ont été testées (1 mol/L, 3 mol/L, 5 mol/L et 10 mol/L), afin de trouver les meilleures conditions pour le procédé de séparation. Les échantillons métalliques ainsi récoltés ont été analysés.

À titre de témoin et pour montrer l'efficacité du traitement électrochimique, le procédé a été comparé avec un traitement chimique en utilisant l'électrolyte choisi avec une concentration de 3,3 mol/L, tout en gardant les autres paramètres constants.

Finalement, les échantillons métalliques ont été pesés et analysés avec la microscopie à balayage afin d'étudier l'efficacité de chaque traitement.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Le chapitre se divise en deux sections, la première section présente les résultats d'analyse microscopique en les discutant. La deuxième section expose les résultats électrochimiques et leur interprétation.

3.1 Résultat d'analyse microscopique

L'observation de l'échantillon métallique d'une aile d'avion permet de distinguer sept couches différentes de plusieurs couleurs (vert foncé, gris, vert clair, blanc, bleu, rouge et noir) comme il est montré aux figures suivantes 3.1, 3.2, 3.3.

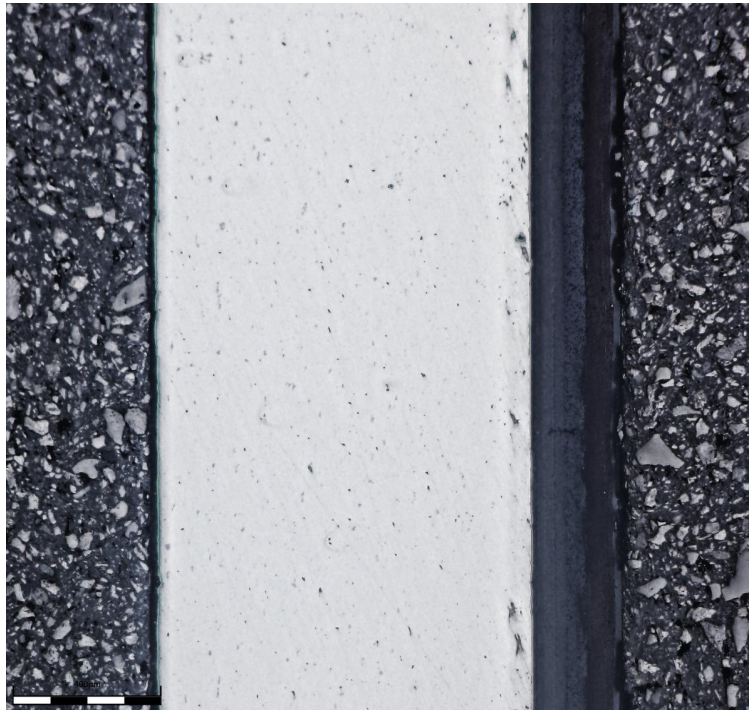


Figure 3.1 Image SEM en mode de BF

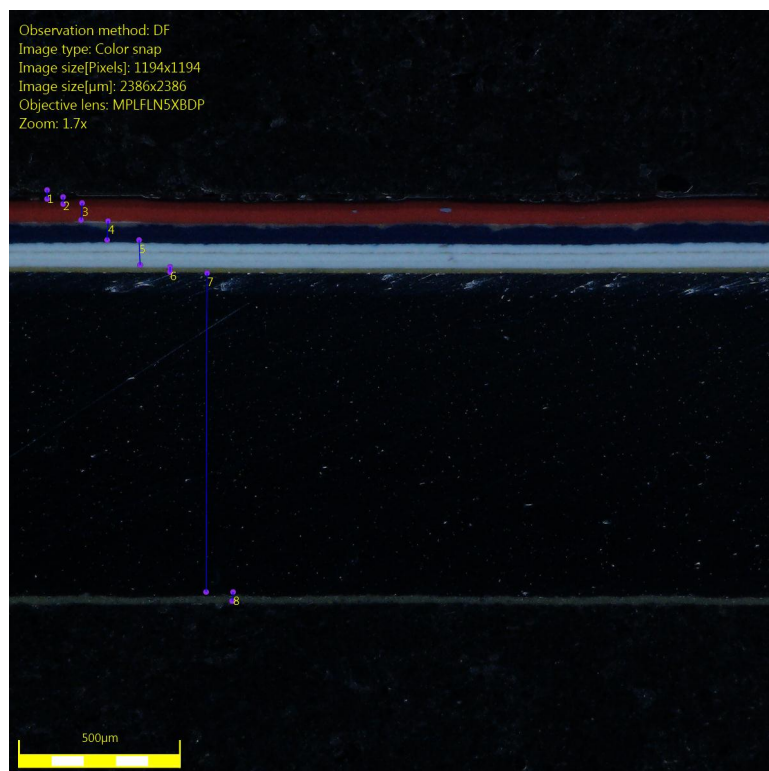


Figure 3.2 Image SEM en mode DF

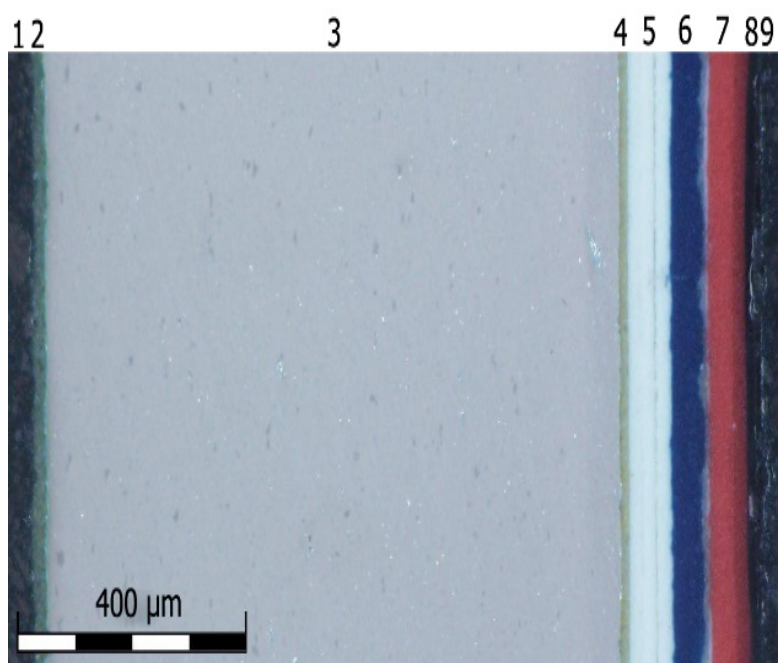


Figure 3.3 Image SEM en mode MIXTE

Le DSX500 permet aussi de mesurer la longueur de chaque couche, les résultats étant affichés au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Longueur des couches

Couche (N)	Épaisseur (μm)
C 2	28
C 3	991
C 4	15
C 5	77
C 6	59
C7	74
C 8	27
Total	1274

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser et de faire une analyse chimique de la surface de chaque couche de l'échantillon. La couche 1 et la couche 9 sont des couches de résine. Pour cela, la recherche ne s'est concentrée que sur les autres couches de l'échantillon. La figure 3.4 présente l'analyse microscopique de la couche 2.



Figure 3.4 Analyse microscopique de la couche 2

L'analyse étant plus qualitative que quantitative dans cette couche, l'étude a analysé trois points différents, comme il est montré à l'annexe 2. La moyenne a été calculée pour chaque élément avec l'écart type. Les résultats sont affichés au tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Résultats d'analyse de la couche 2

	Chrome	Titane	Aluminium	Arsenic	Iridium	Germanium
Point 1	20,92	20,50	6,00	5,85	7,48	3,06
Point 2	72,23	11,39	2,52	3,03	6,77	1,59
Point 3	19,13	53,65	6,6	6,65	0,00	2,9
Moyenne	37,42	28,51	5,04	5,17	4,75	2,51
Écart type	23,20	16,75	1,68	1,43	3,16	0,61

L'étude a analysé deux points pour calculer la moyenne de chaque élément, en calculant l'écart type. Les résultats sont présentés au tableau 3.3. La figure 3.5 présente l'analyse microscopique de la couche 3.

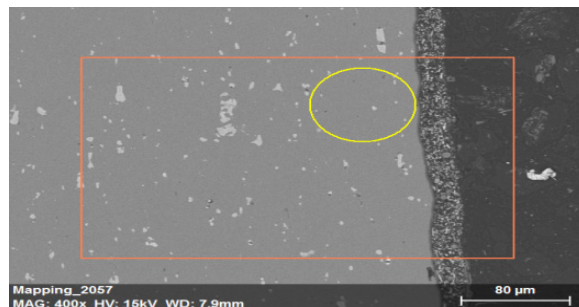


Figure 3.5 Analyse microscopique de la couche 3

Tableau 3.3 : Résultats d'analyse de la couche 3

	Aluminium %	Azote %	Iridium %	Cuivre %	Arsenic %	Platinum %
Point 1	67,72	3,69	22,26	2,79	0,93	2,16
Point 2	54,86	21,86	13,60	2,74	1,06	1,04
Moyenne	61,29	12,77	17,93	2,76	0,99	1,60
Ecart type	6,43	9,08	4,33	0,02	0,06	0,56

Le travail a analysé quatre points pour calculer la moyenne de chaque élément, en calculant l'écart type. Les résultats sont présentés au tableau 3.4. La figure 3.6 présente l'analyse microscopique de la couche 4.

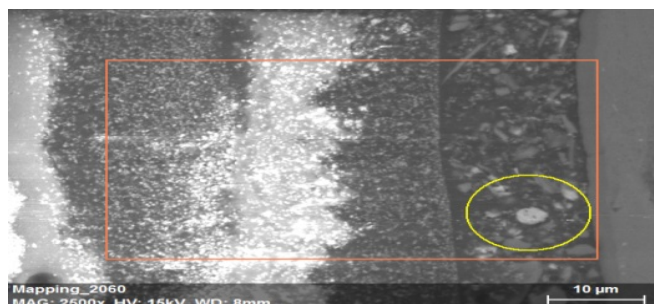


Figure 3.6 Analyse microscopique de la couche 4

Tableau 3.4 : Résultats d'analyse de la couche 4

	Chrome	Titane	Magnésium	Aluminium	Bismuth	Bore
Point 1	25,78	18,03	8,92	9,43	3,67	0,00
Point 2	11,55	28,90	7,15	34,22	5,56	0,00
Point 3	0,19	0,51	0,05	0,21	0,00	98,89
Point 4	0,70	0,76	0,14	0,37	0,00	95,75
Moyenne	9,55	12,05	4,06	11,05	2,30	48,66
Écart type	9,11	11,41	3,97	11,58	2,30	48,66

Le travail a analysé Cinq points pour calculer la moyenne de chaque élément, en calculant l'écart type. Les résultats sont présentés au tableau 3.5. La figure 3.7 présente l'analyse microscopique de la couche 5.

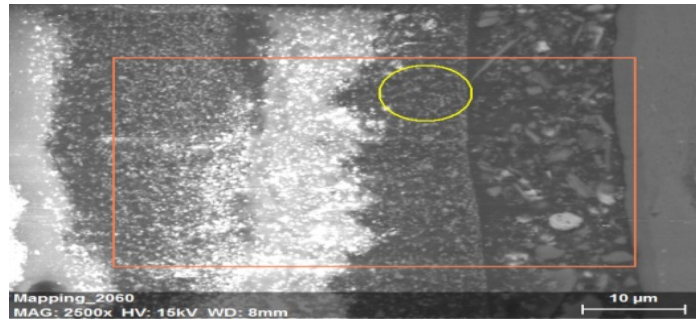


Figure 3.7 Analyse microscopique de la couche 5

Tableau 3.5 : Résultats d'analyse de la couche 5

	Titane	Aluminium	Chrome	Or	Argent
Point 1	31,34	4,98	1,30	3,29	2,20
Point 2	15,34	3,19	0,81	0,00	0,20
Point 3	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
Point 4	29,45	4,49	1,29	0,00	2,90
Point 5	32,54	5,95	1,08	0,00	1,01
moyenne	22,11	4,09	1,27	1,03	1,63
Écart type	10,80	1,25	0,26	1,24	0,82

Le travail a analysé quatre points pour calculer la moyenne de chaque élément, en calculant l'écart type. Les résultats sont présentés au tableau 3.6. La figure 3.8 présente l'analyse microscopique de la couche 6.

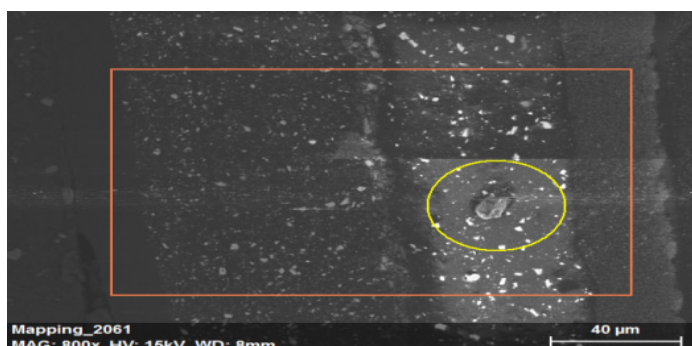


Figure 3.8 Analyse microscopique de la couche 6

Tableau 3.6 : Résultats d'analyse de la couche 6

	Azote	Baryum	Bore	Ruthénium	Titane	Aluminium
point 1	9,95	20,68	0,00	10,18	13,95	7,22
point 2	0,00	3,91	77,25	1,18	0,95	0,50
point 3	17,25	12,30	3,21	5,17	3,53	2,47
point 4	43,93	7,87	0,00	1,61	1,95	1,56
moyenne	17,78	11,19	20,11	4,53	5,09	2,93
Écart type	13,07	5,30	28,56	3,14	4,42	2,14

Le travail a analysé trois points pour calculer la moyenne de chaque élément, en calculant l'écart type. Les résultats sont présentés au tableau 3.7. La figure 3.9 présente l'analyse microscopique de la couche 7.

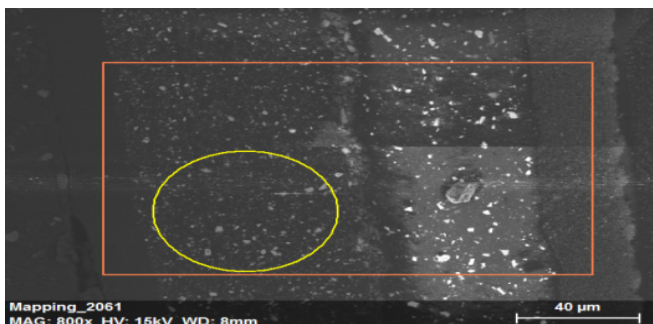


Figure 3.9 Analyse microscopique de la couche 7

Tableau 3.7 : Résultats d'analyse de la couche 7

	Baryum	Plomb	Tantale	Bore	Titane
Point 1	13,90	8,12	6,14	0,00	7,31
point 2	8,33	6,83	7,74	23,82	6,12
point 3	8,32	6,50	2,31	0,00	5,13
Moyenne	10,18	7,15	5,39	7,94	6,18
Écart type	2,47	0,64	2,05	10,58	0,74

Le travail a analysé quatre points pour calculer la moyenne de chaque élément, en calculant l'écart type. Les résultats sont présentés au tableau 3.8. La figure 3.10 présente l'analyse microscopique de la couche 8.



Figure 3.10 Analyse microscopique de la couche 8

Tableau 3.8 : Résultats d'analyse couche 8

	Azote	baryum	Plomb	Ruthénium	Titane	aluminium
point 1	9,95	20,68	14,85	10,18	13,95	7,22
point 2	0	3,91	2,66	1,18	0,95	0,5
point 3	17,25	12,3	12,36	5,17	3,53	2,47
point 4	43,93	7,87	3,95	1,61	1,95	1,56
moyenne	17,78	11,19	8,455	4,535	5,095	2,9375
Écart type	13,07	5,3	5,15	3,14	4,4275	2,14125

La figure 3.11 résume les résultats d'analyse chimique obtenus, en prenant en compte que trois composantes, soit l'aluminium, le chrome et le titane. Comme il est montré aux figures 3.1, 3.2 et 3.3, l'échantillon analysé contient sept couches de différentes couleurs, compositions et concentrations.

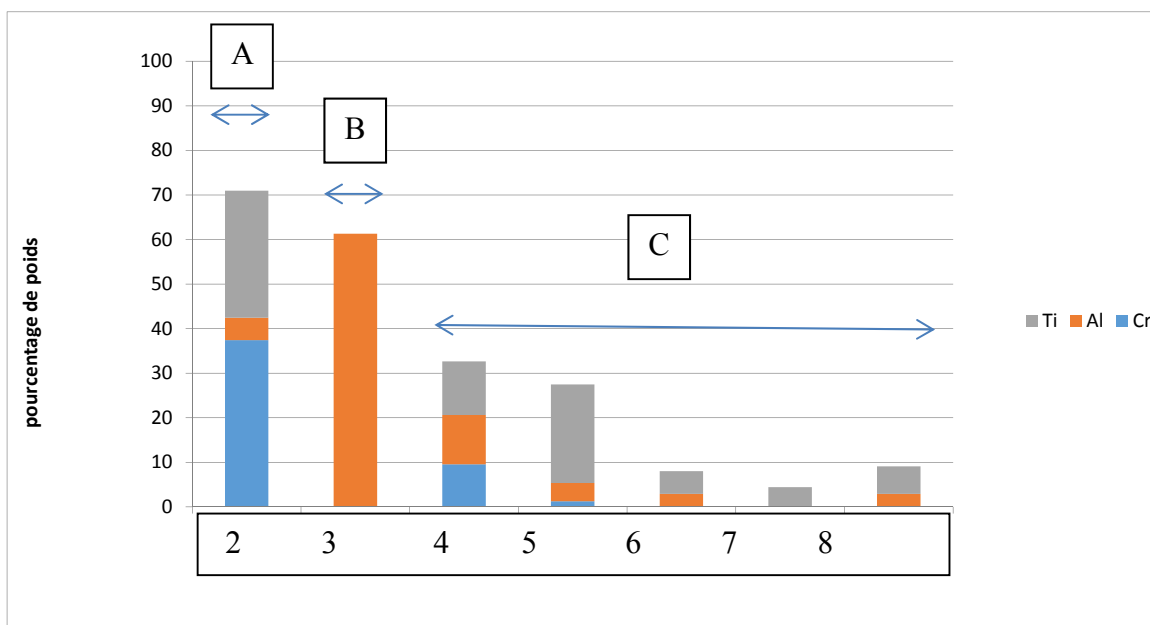


Figure 3.11 : La composition chimique totale

La couche 2, nommée A, est la couche verte, et présente un alliage de chrome, élément majeur de cette couche, avec des proportions de titane. Sa composition chimique contient approximativement 37,4 % de chrome de la composition globale de trois éléments, avec 28,5 % de titane et 5,04 % d'aluminium.

La couche 3, nommée B, est la couche grise, et présente un alliage d'aluminium, élément majeur dans cette couche, avec des petites proportions d'azote, d'iridium, de cuivre et de platine. Sa composition chimique contient approximativement 99,9 % d'aluminium sur le poids de trois éléments étudiés.

La couche 4 est la couche vert foncé, et présente un alliage de titane, élément majeur dans cette couche. Sa composition chimique contient approximativement 12,1 % de titane de la composition globale de trois éléments avec 11,1 % d'aluminium et 9,55 % de chrome.

La couche 5 est la couche blanche, et présente un alliage de titane, élément majeur dans cette couche. Sa composition chimique contient approximativement 22,1 % de titane de la composition globale de trois éléments avec 4,1 % d'aluminium et 1,27 % de chrome.

La couche 6 est la couche bleue, et présente un alliage de titane, élément majeur dans cette couche. Sa composition chimique contient approximativement 5,1 % de titane de la composition globale de trois éléments avec 2,99 % d'aluminium.

La couche 7 est la couche rouge, et présente un alliage de titane, élément majeur dans cette couche. Sa composition chimique contient approximativement 6,18 % de titane de la composition globale de trois éléments.

La couche 8 est la couche noire, et présente un alliage de titane, élément majeur dans cette couche, sa composition chimique contient approximativement 5,1 % de titane de la composition globale de trois éléments avec 2,9 % d'aluminium.

Dans la présente étude, les couches 4, 5, 6, 7 et 8 sont assemblées dans une couche nommée la couche C qui représente les alliages de titane. D'autres éléments ont été trouvés : le bore, le baryum, le plomb, le magnésium, l'argent, l'or, le tantale, le hafnium, le rhénium, etc. La présente recherche s'est limitée à trois éléments : le chrome, l'aluminium et le titane.

Les résultats d'analyses confirment les résultats de la revue de littérature, à savoir que l'avion n'est pas un déchet unique, mais une somme de déchets. Les résultats d'analyse de l'échantillon montrent une composition complexe de différents éléments. Malgré le fait que le ratio de mélange entre les différents alliages d'aluminium (B), titane (C) et chrome (A) est crucial pour la valorisation, le recyclage mixte n'est cependant pas productif en termes de qualité, santé, sécurité et environnement.

3.2 Résultat électrochimique

L'objectif de ce projet de recherche est de séparer les différents alliages d'aluminium, de chrome et de titane et de récupérer le maximum de composants recyclables. Donc, en première étape, l'étude a détecté la présence de trois alliages d'aluminium (B), de chrome (A) et de titane (C). En deuxième étape, le travail a proposé la séparation de ces trois alliages et leur récupération par le procédé électrochimique qui est utilisé par différents chercheurs dans différents traitements de récupération des métaux dans l'eau et le sol et qui a montré des performances supérieures par rapport aux autres méthodes. Les travaux précédents ont utilisés différents acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) et des bases (NH_4OH et NaOH). Ces travaux ont débuté avec une étude comparative sur l'effet des différents électrolytes dans le procédé de séparation des acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) et des bases (NH_4OH et NaOH).

Les électrolytes HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 et NH_4OH ont des effets négligeables pendant une longue durée de 24 heures avec le traitement électrochimiques. Les électrolytes HCl et NaOH peuvent facilement diluer la couche intermédiaire C en séparant les autres couches. L'effet de

HCl et NaOH, en fonction du temps de séparation et du poids est présenté dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Résultats d'électrolytes

Électrolyte	temps de séparation	Results poids (gr)
HCl	39 min	A: 0.07
		B: 0.86
		C: 0.17
NaOH	13 heures	A: 0.07
		B: 0.86
		C: 0.17
HNO ₃ H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄ NH ₄ OH	24 heures	Aucune séparation

Les résultats montrant que le HCl a le meilleur taux de séparation, la recherche a donc étudié l'effet du HCl avec différentes concentrations. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.10

Tableau 3.2 : Résultats de concentrations de HCl

Concentration (mol/L)	Temps de séparation (min)	Le poids de la couche A (gr)	Le poids de la couche B (gr)	Le poids de la couche C (gr)
10	27	0.05	0.80	0.21
5	35	0.06	0.79	0.23
3	40	0.04	0.81	0.22
1	49	0.05	0.82	0.23

L'effet du HCl est étudié avec et sans, électrochimie en utilisant une concentration de 10 mol/L, tout en gardant les mêmes paramètres. Les résultats montrent que le traitement électrochimique est plus rapide que le traitement chimique (0.5 heure et 7 heures, respectivement). Les résultats sont présentés dans le tableau 3.10. La figure 3.12 présente l'analyse chimique des trois couches après le traitement de séparation

Tableau 3.11 : Résultats d'électrochimie

Concentration (mol/L)	Traitement chimique avec HCl	Traitement électrochimique avec HCl
	Temps de séparation	Temps de séparation (min)
10	30 min	7 heures

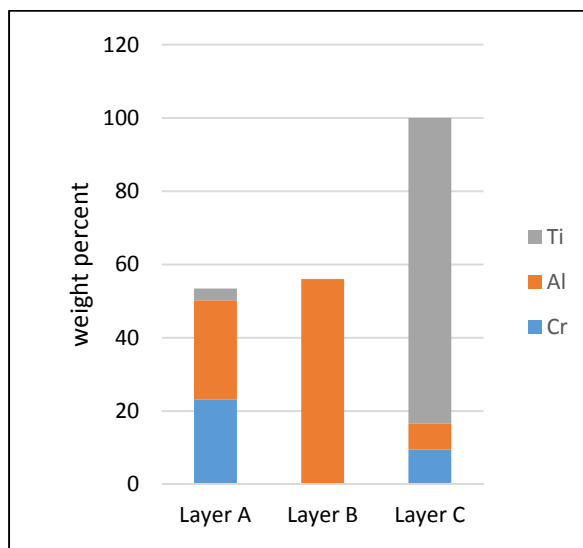


Figure 3.12 Résultats d'analyse chimique après traitement

Les électrolytes HCl et NaOH peuvent diluer la couche intermédiaire C en séparant les autres couches, avec l'effet de HCl et NaOH en fonction du temps de séparation et du poids, comme il est présenté dans le tableau 3.9 et la figure 3.12. Ainsi, l'HCl a dilué la couche intermédiaire d'aluminium dans une période de 39 minutes, ce qui a permis la séparation des deux autres couches de titane et de chrome. Le NaOH a eu le même effet, mais dans une

période de 13 heures. Avec le traitement électrochimique, les électrolytes HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 et NH_4OH ont des effets négligeables sur une durée de 24 heures. Malgré que l'utilisation de ces acides soit applicable dans l'extraction des métaux dans d'autres domaines, cette utilisation n'est pas applicable dans le cas des déchets d'avions.

L'acide chlorhydrique a le meilleur potentiel de séparation dans une courte durée, en raison de l'affinité des chlorures avec l'aluminium. Cette affinité a permis la dilution de la couche intermédiaire qui contient l'aluminium, laquelle dilution permet la séparation des autres couches A et B de sorte que sa résolution sera le déclencheur de séparation des deux couches environnantes. L'utilisation du HCl avec le procédé électrochimique a ainsi bien répondu à la problématique de la recherche qui consiste à séparer les trois couches de l'échantillon.

En vue de l'amélioration de ce procédé et afin d'en trouver les meilleures conditions, la présente recherche a étudié la séparation des métaux avec le HCl selon différentes concentrations (1, 3, 5, 10 mol/L). Le tableau 3.10 présente les résultats expérimentaux obtenus avec une concentration de HCl de 1 mol/L pour un temps de 49 min, une concentration de 3 mol/L pour 40 min, une concentration de 5 mol/L pour 35 min et enfin 10 mol/L pour 27 min. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration diminue le temps de séparation parce qu'elle augmente les chlorures et la vitesse de diffusion et de réaction, ce qui augmente la résolution de la couche B et diminue le temps de séparation. La figure 3.13 présente l'explication particulière d'ajouts des chlorures.

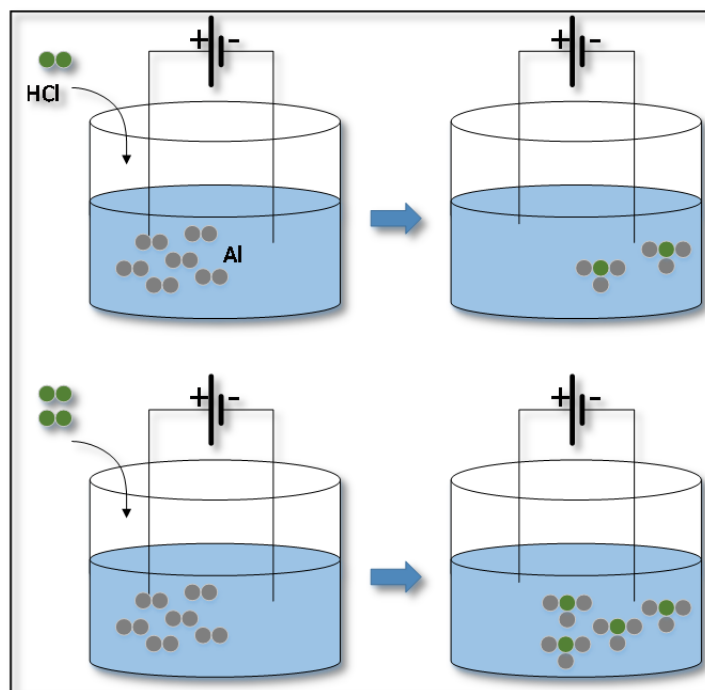


Figure 3.13 Explication particulière d'ajouts des chlorures

À titre de témoin et pour montrer l'efficacité du traitement électrochimique, le procédé a été testé avec et sans courant avec une concentration de 3.3 mol/L, tout en gardant les autres conditions constants. Les résultats obtenus montrent que le traitement électrochimique est plus rapide que le traitement chimique, avec 0,5 heure et 7 heures respectivement. Ceci rend la séparation des couches 14 fois plus rapide. En effet, l'électrochimie a augmenté la vitesse de réaction, ce qui augmente la résolution de la couche B et les diminutions du temps de séparation. Par conséquent, le procédé par voie électrochimique peut diminuer le temps de traitement, ce qui permettra une économie de temps de façon à réduire le coût total du processus.

Comme il est montré dans la figure 3.14, l'utilisation DU hcl avec le procédé électrochimique a pu diluer la couche C en séparant les deux couches A et B solides.

En prenant les résultats du tableau 3.9 montrant le poids récupéré de chaque couche après le traitement, le poids récupéré de chaque couche dans une tonne de déchets d'avions sur la base du pourcentage du poids a pu être calculé. Ainsi, 466 kg d'aluminium peuvent être

récupérés dans une tonne d'ailes d'avions par électrochimie. La solution résultante qui contenait l'aluminium peut être réutilisée dans le traitement des eaux, tout comme il est possible d'extraire l'aluminium de la solution et le réutiliser. De plus, 37 kg de chrome et 138 kg de titane peuvent être récupérés dans une tonne de déchets, de sorte qu'il est possible de faire fondre les couches de chrome et de titane pour fabriquer des alliages.

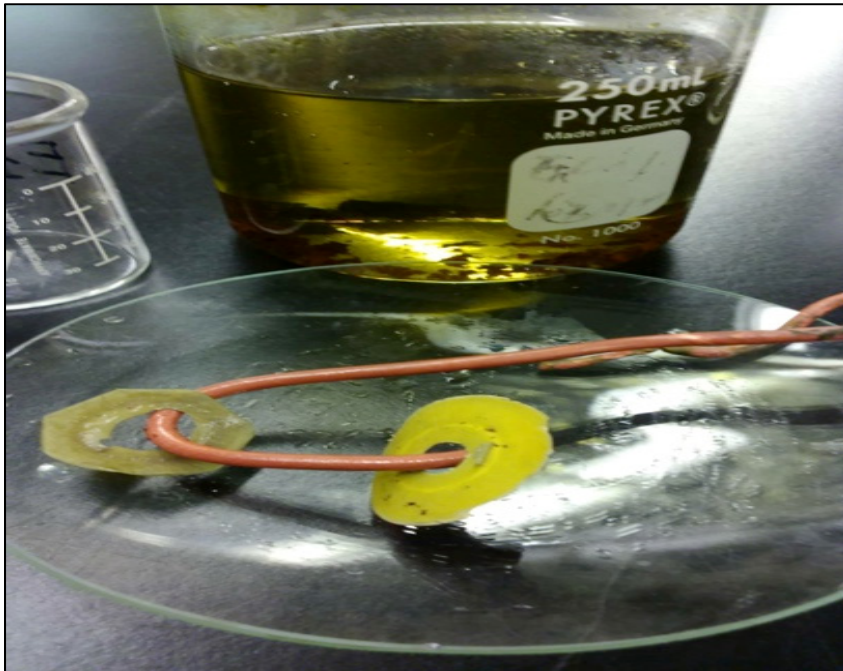


Figure 3.14 Séparation de couches A, B, C

CHAPITRE 4

DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre discute des résultats obtenus au cours de ce mémoire, des retombées, des limites et des perspectives de recherche. Une première partie aborde les résultats d'analyse et reprend les détails de la méthodologie développée en discutant les limites et les voies de recherches. Une seconde partie discute la possibilité des profits économiques de ce projet, une dernière partie aborde les perspectives de recherche.

4.1 Limites et voies de recherches

En aéronautique, l'utilisation des matériaux est multiple. L'évolution dans ce domaine a déclenché différentes problématiques au niveau social, environnemental et économique. Les résultats d'analyses confirment les résultats de la revue de littérature, à savoir que l'avion n'est pas un déchet unique, mais une somme de déchets. Les résultats d'analyse de l'échantillon montrent une composition complexe de différents éléments (Al, Cr, Ti, Or, Ag, Pb, etc.).

L'objectif de ce projet de recherche est de séparer les différents alliages d'aluminium, de chrome et de titane et de récupérer le maximum de composantes recyclables. Donc, en première étape, l'étude a détecté la présence de trois alliages d'aluminium, de chrome et de titane, comme il est montré à la figure 3.12. L'échantillon analysé montre différentes couches de différentes couleurs, compositions et concentrations. Pour faciliter la récupération des couches et la compréhension du sujet, la présente recherche s'est limitée à trois éléments les plus abondants : le chrome, l'aluminium et le titane en concluant trois couches principales A, B et C. La couche (A) représente un revêtement de chrome avec un pourcentage de poids moyens de 37,4 %, la couche (B) représente un alliage d'aluminium avec un pourcentage de poids moyens de 61,3 %, la couche (C) représente un revêtement de titane avec un pourcentage de poids moyens de 10,1 %.

Avec la multiplication des matériaux, il est probablement difficile d'obtenir des résultats d'analyse précis par la microscopie à balayage, donc les résultats sont beaucoup plus qualitatifs que quantitatifs. Malgré le fait que le ratio de mélange entre les différents alliages d'aluminium, titane et chrome est crucial pour la valorisation, le recyclage mixte n'est cependant pas productif en termes de qualité, santé, sécurité et environnement. Donc comme deuxième étape, le travail a proposé la séparation de ces trois alliages et leur récupération par le procédé électrochimique qui est utilisé par différents chercheurs dans différents traitements de récupération des métaux dans l'eau et le sol et qui a montré des performances supérieures par rapport aux autres méthodes. Ainsi, cette recherche a appliqué l'électrochimie pour ce cas, en accord avec les recherches précédentes qui ont utilisé différents acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) et des bases (NH_4OH et NaOH).

Les travaux ont débuté avec une étude comparative sur l'effet des différents électrolytes dans le procédé de séparation des acides (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) et des bases (NH_4OH et NaOH). Les électrolytes HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 et NH_4OH ont eu des effets négligeables sur une durée de 24 heures. Malgré que l'utilisation de ces acides soit applicable dans l'extraction des métaux dans d'autres domaines, cette utilisation n'est pas applicable dans le cas des déchets d'avions à cause de la présence de différents composants qui inhibent la réaction. Les électrolytes HCl et NaOH peuvent facilement diluer la couche intermédiaire B en séparant les autres couches. Le HCl a dilué la couche intermédiaire d'aluminium en 39 minutes, ce qui a permis la séparation des deux autres couches de titane et de chrome. Le NaOH a eu le même effet avec le traitement électrochimique, mais dans une période de 13 heures. Donc, le HCl a le meilleur potentiel de séparation dans une courte durée, en raison de l'affinité du chlorure avec l'aluminium qui permet la dilution de la couche intermédiaire qui contient l'aluminium, laquelle dilution permet la séparation des autres couches A et B de sorte que sa résolution sera le déclencheur de séparation des deux couches environnantes.

L'utilisation du HCl avec le procédé électrochimique a ainsi bien répondu à la problématique de la recherche qui consiste à séparer les trois couches de l'échantillon. En vue d'améliorer ce procédé et afin d'en trouver les meilleures conditions, cette recherche a

étudié la séparation des métaux avec le HCl suivant différentes concentrations (1, 3, 5, 10 mol/L). Le tableau 3.10 a montré les résultats expérimentaux, avec une concentration de HCl de 1 mol/L pour un temps de 49 min, une concentration de 3 mol/L pour 40 min, une concentration de 5 mol/L pour 35 min et enfin 10 mol/L pour 27 min. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration diminue le temps de séparation parce qu'elle augmente le nombre de molécules de HCl et la vitesse de diffusion et de réaction, ce qui augmente la résolution de la couche B et diminue le temps de séparation. À titre de témoin et pour montrer l'efficacité du traitement électrochimique, le procédé a été testé avec et sans courant, avec une concentration de 3.3 mol/L, tout en gardant les autres conditions constantes. Les résultats obtenus montrent que le traitement électrochimique est plus rapide que le traitement chimique, avec 0.5 heure et 7 heures respectivement. Ceci rend la séparation des couches 14 fois plus rapide. En effet, l'électrochimie a augmenté la vitesse de réaction, ce qui augmente la résolution de la couche B et diminue le temps de séparation. Par conséquent, le procédé par voie électrochimique peut diminuer le temps de traitement, ce qui permettra une économie de temps de façon à réduire le coût total du processus. Il est donc recommandé d'entreprendre une étude économique du processus de traitement lors de recherches futures.

En prenant les résultats du tableau 3.9 montrant le poids récupéré de chaque couche après le traitement, le poids récupéré de chaque couche dans une tonne d'ailerons d'avions sur la base du pourcentage du poids. Ainsi, 466 kg d'aluminium peuvent être récupérés dans une tonne d'avions par l'électrochimie. La solution résultante qui contient l'aluminium récupéré peut être réutilisée dans le traitement des eaux, tout comme il est possible d'extraire l'aluminium de la solution et le réutiliser. De plus, 37 kg de chrome et 138 kg de titane peuvent être récupérés dans une tonne de déchets, de sorte qu'il est possible de faire fondre les couches de chrome et de titane pour fabriquer des alliages. Cependant, pour d'autres réutilisations du chrome et du titane, ce travail présente une première étape de séparation et de récupération du chrome, du titane et de l'aluminium. Il serait important de continuer les recherches au niveau de séparation et de réutilisation, donc il sera un sujet intéressant pour les recherches

futures. En outre, il serait intéressant de poursuivre les recherches en réalisant une analyse du cycle de vie pour évaluer l'impact environnemental du processus.

Ce travail comportait plusieurs limites, et l'une d'entre elle se situait dans la partie théorique, vu qu'il y a peu de recherche publiée au niveau aérospatial, car elle est de caractère confidentiel et précompétitif. Une autre limite réside dans la portée qualitative de l'analyse. En effet, le degré de pertinence des résultats reste relatif au niveau d'analyse. Ainsi, le travail doit aboutir un outil précis d'analyse. Comme la présente recherche a mené à un certain nombre de résultats au niveau laboratoire, la limite réside dans la reproduction des résultats. Il est également recommandé de poursuivre ces travaux à l'échelle pilote pour permettre reproduire les résultats obtenu à l'échelle industrielle.

4.2 Retombées financières

En termes de poids récupérer, la recherche a mesuré l'impact et le bénéfice économique en prenant comme exemple l'avion A380. Cette évaluation s'obtient à partir d'estimations vu qu'il est difficile d'avoir la valeur précise du poids récupérer surtout à l'échelle de laboratoire. D'après les résultats obtenus pour une tonne métrique, il est possible de récupérer 37 kg de chrome, 466 kg d'aluminium et 138 kg de titane. Avec un avion vide A380 qui pèse 276 tonne, le pourcentage massique total d'alliages d'aluminium peut aller jusqu'à 75% (Lamigeon, 2013). Donc avec un A380, il est possible de récupérer 7659 tonne de chrome, 96 462 tonne d'aluminium et 28 566 tonne de titane. Le prix d'aluminium s'établit à 1571 dollars la tonne (JDN, 2016). Avec le procédé de traitement proposé, le gain économique d'aluminium peut aller jusqu'à 1,52 million de dollars par avion. Le prix de titane s'établit à 5418 dollars la tonne (JDN, 2016). Avec le procédé de traitement proposé, le gain économique de titane peut aller jusqu'à 154 777 dollars par avion. Le prix de chrome s'établit quant à lui 842 807 dollars la tonne (JDN, 2016). Avec le procédé de traitement proposé, le gain économique de chrome peut aller jusqu'à 6,5 millions de dollars par avion. Ce prix est significatif par rapport le prix de vente du A380 qui s'établit à près de 404 millions dollars (Lamigeon, 2013).

Dans les 20 prochaines années, 12 000 avions devraient être hors de circulation. Ceci représente un gain économique (77 milliard de dollars de chrome, 2 milliard de dollars d'aluminium, 2 milliard de dollars de titane). Cela donne un gain total de 81 milliard de dollars qui peut couvrir l'achat de 200 avions. Cette étude relève l'importance et la nécessité de projet du point de vue économique. Une étude économique est ainsi recommandée afin de limiter les biais économique calculés dans ce projet (Feldhusen, Pollmanns et al. 2011; AFRA 2016).

Du point de vue environnemental, le recyclage d'aluminium, du chrome et de titane génère des gains importants en termes de réduction d'émissions de GES. Il est également recommandé de continuer les recherches sur l'analyse de cycle de vie de ce procédé.

4.3 Perspectives d'avenir

Les travaux effectués ouvrent la voie à l'application de la méthode dans d'autres domaines rencontrant des problématiques des métaux du même ordre, tels que l'automobile, les trains, les bateaux, l'éolienne, etc. La présente recherche se propose donc de transposer et d'adapter le procédé de traitement, en prenant par exemple, le secteur d'automobile qui représente un tonnage de matériaux utilisé environ 100 fois supérieur de celle de l'aérospatial. Comme deuxième exemple, les trains qui peuvent constitués de 75 jusqu' à 80 % de métaux. Le procédé de séparation électrochimique pourrait ainsi être reproductible dans les trains en fin de vie. Un autre exemple est les bateaux en fin de vie qui augmentent chaque année ou les filières de recyclage et de récupération de navires ne se développent pas. Le procédé de recyclage des navires est le même procédé de recyclage d'avions, en commençant par le démantèlement de navire et par la suite le broyage des différents matériaux sans séparation en les transferts aux filières de traitement.

Au niveau des usines de recyclage de métaux, le jumelage des usines de recyclage d'avions, d'automobiles, de navires, et de trains apparait une solution économique. Comme le nombre

des avions en fin de vie dans une année reste insuffisant, la quantité de matière traitée ne répond pas aux besoins du marché de travail. Boeing a évalué le taux annuel des flottes aériennes en fin de vie. Au total, 12000 appareils seront mis à la casse lors des 20 prochaines années, donc 600 à 750 appareils par an. Ce nombre reste toutefois insuffisant au niveau du marché de travail (Usinenouvelle, 2015). À Montréal, la STM a fait appel de projets pour les voitures MR-63 en fin de vie. Ainsi, le jumelage de ces voitures avec les carcasses des avions de bombardier dans une usine de valorisation pourrait répondre au marché de la récupération. Il est recommandé qu'une étude de marché soit réalisée à ce niveau, il est aussi recommandé qu'une étude sur le bilan de carbone des industries soit réalisée pour évaluer l'impact environnemental industriel.

Ce procédé pourrait être transposé pour l'extraction des métaux de surface. Les principales perspectives de recherche apparaissent au niveau de la réutilisabilité de travail des industries de recyclage en adaptant le procédé à chaque domaine.

CONCLUSION

Les avions en fin de vie constituent un ensemble de déchets précieux pour leurs traitements, devenant ainsi le nouvel enjeu environnemental dans l'industrie aéronautique. Parmi les procédés existants, certains proposent les traitements mécaniques et thermiques, permettant la réutilisation des déchets, ces procédés apparaissent comme des procédés complexes, polluants et non économiques.

Par le présent travail, une méthodologie complète a été mise au point, de manière à identifier, séparer et récupérer les métaux précieux d'avions (aluminium, chrome, titane). La revue de littérature a permis d'examiner les différents processus de traitements des métaux, l'électrochimie étant le seul procédé économique, écologique et applicable dans les cas des avions en fin de vie.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude permettent de dégager la composition chimique d'une aile d'avion par la microscopie électronique MEB et EDS, il a été observé sept couches de différentes compositions chimiques (Or, Ag, Ti, Pb, Al, Cr, etc.) avec différentes concentrations, les éléments majeurs étant le chrome, l'aluminium et le titane.

L'étude a montré que l'acide chlorhydrique a pu diluer la couche intermédiaire d'aluminium ce qui a permis la séparation des deux couches de chrome et de titane, l'augmentation des concentrations de HCl diminue le temps de réaction électrochimique, l'utilisation du procédé électrochimique est 14 fois plus rapide que le procédé chimique.

Les bénéfices du processus ont notamment été quantifiés, avec 466 kg d'aluminium pouvant être récupérés dans une tonne d'ailes d'avions, 37 kg de chrome et 138 kg de titane.

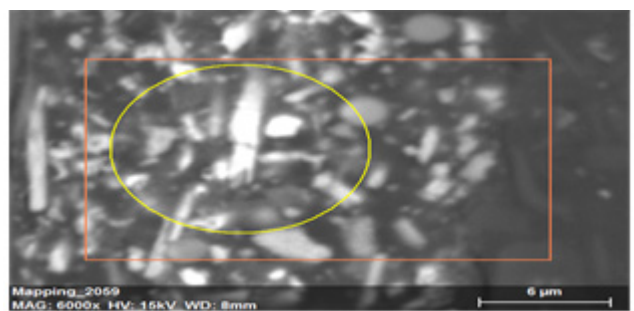
Les travaux effectués ouvrent également la voie à l'application de la méthode dans d'autres domaines qui peuvent rencontrer des problématiques des métaux du même ordre (Al, Ti, Cr...), tels que l'automobile, les trains, les bateaux, l'éolienne, etc. Afin d'assurer l'extraction

et la valorisation des métaux d'une façon sécuritaire tel qu'exigé par la réglementation, écologique en respectant l'environnement et l'économie

.

ANNEXE I

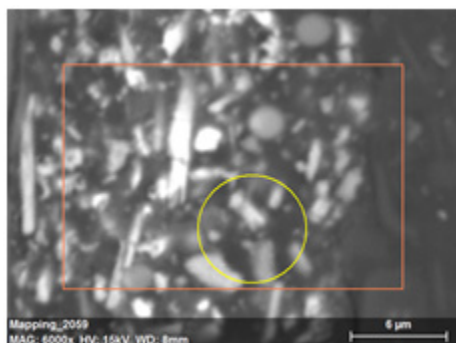
RÉSULTATS D'ANALYSE



Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]

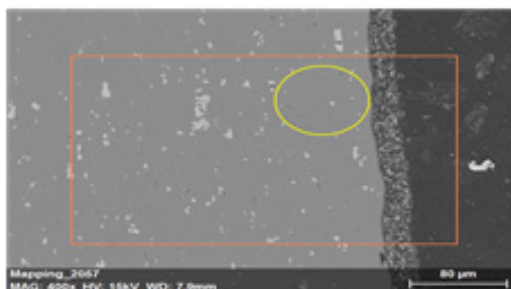
Titanium	22	K-series	2932	18.82	20.50	27.34
Chromium	24	K-series	2238	19.21	20.92	25.69
Aluminium	13	K-series	1467	5.51	6.00	14.20
Arsenic	33	L-series	800	5.12	5.58	4.76
Germanium	32	L-series	401	2.81	3.06	2.69
Iridium	77	M-series	1094	6.87	7.48	2.49
Cobalt	27	K-series	118	1.99	2.16	2.34
Iron	26	K-series	130	1.69	1.84	2.10
Nickel	28	K-series	59	1.17	1.27	1.38
Ruthenium	44	L-series	367	1.98	2.15	1.36
Calcium	20	K-series	146	0.66	0.72	1.15
Palladium	46	L-series	310	1.68	1.83	1.10
Copper	29	K-series	36	0.99	1.08	1.09
Lead	82	M-series	468	3.05	3.32	1.02
Potassium	19	K-series	148	0.57	0.62	1.01
Iodine	53	L-series	256	1.82	1.98	1.00
Tellurium	52	L-series	263	1.82	1.98	0.99
Hafnium	72	L-series	58	2.39	2.60	0.93
Tantalum	73	L-series	50	2.42	2.63	0.93
Chlorine	17	K-series	132	0.46	0.50	0.90
Rhenium	75	L-series	35	2.37	2.58	0.89
Manganese	25	K-series	64	0.66	0.72	0.84
Tungsten	74	L-series	32	1.80	1.96	0.68
Cadmium	48	L-series	179	1.02	1.11	0.63
Mercury	80	M-series	278	1.79	1.95	0.62
Antimony	51	L-series	146	0.95	1.03	0.54
Silver	47	L-series	148	0.81	0.88	0.52
Tin	50	L-series	141	0.87	0.95	0.51
Osmium	76	M-series	69	0.45	0.49	0.16
Scandium	21	K-series	17	0.09	0.09	0.13
Phosphorus	15	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Sulfur	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Zinc	30	K-series	0	0.00	0.00	0.00



Spectrum: Point

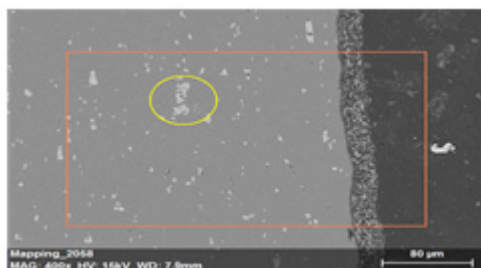
Element	AN	Series	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]

Titanium	22	K-series	1740	18.07	53.65	55.52
Chromium	24	K-series	429	6.44	19.13	18.23
Aluminium	13	K-series	347	2.22	6.60	12.13
Arsenic	33	L-series	208	2.24	6.65	4.40
Phosphorus	15	K-series	90	0.48	1.41	2.26
Germanium	32	L-series	82	0.98	2.90	1.98
Sulfur	16	K-series	42	0.21	0.62	0.96
Copper	29	K-series	8	0.35	1.05	0.82
Iron	26	K-series	12	0.28	0.82	0.72
Lead	82	M-series	100	0.99	2.94	0.70
Potassium	19	K-series	28	0.16	0.49	0.62
Chlorine	17	K-series	21	0.11	0.34	0.47
Silver	47	L-series	31	0.26	0.79	0.36
Tungsten	74	L-series	4	0.34	1.02	0.28
Thallium	81	M-series	30	0.29	0.87	0.21
Calcium	20	K-series	7	0.05	0.15	0.18
Mercury	80	M-series	18	0.17	0.51	0.13
Scandium	21	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Manganese	25	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Nickel	28	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Cobalt	27	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Zinc	30	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Gallium	31	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Selenium	34	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Zirconium	40	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Molybdenum	42	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Technetium	43	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Ruthenium	44	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Rhodium	45	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Palladium	46	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Cadmium	48	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Indium	49	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Tin	50	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Antimony	51	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Iodine	53	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Tellurium	52	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Barium	56	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Hafnium	72	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Tantalum	73	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Rhenium	75	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Osmium	76	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Iridium	77	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Platinum	78	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Gold	79	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Bismuth	83	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Oxygen	8	K-series	0	0.00	0.00	0.00



Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.
C			[wt.%]		[wt.%]
[at.%]					
Aluminium	13	K-series	30402	69.53	67.72
84.77					
Nitrogen	7	K-series	93	3.78	3.69
8.89					
Iridium	77	M-series	2723	22.85	22.26
3.91					
Copper	29	K-series	93	3.05	2.97
1.58					
Arsenic	33	L-series	272	0.96	0.93
0.42					
Platinum	78	M-series	269	2.22	2.16
0.37					
Lead	82	M-series	29	0.24	0.23
0.04					
Sodium	11	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Phosphorus	15	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Sulfur	16	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Chlorine	17	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Potassium	19	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Calcium	20	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Scandium	21	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Titanium	22	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Vanadium	23	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Chromium	24	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Manganese	25	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Iron	26	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Nickel	28	K-series	0	0.00	0.00
0.00					
Cobalt	27	K-series	0	0.00	0.00
0.00					



Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Aluminium	13	K-series	16285	60.37	54.86	53.31
Nitrogen	7	K-series	473	24.05	21.86	40.92
Iridium	77	M-series	1445	14.97	13.60	1.86
Fluorine	9	K-series	72	1.13	1.03	1.42
Copper	29	K-series	64	3.01	2.74	1.13
Tantalum	73	L-series	38	3.19	2.90	0.42
Arsenic	33	L-series	196	1.17	1.06	0.37
Manganese	25	K-series	47	0.80	0.73	0.35
Platinum	78	M-series	111	1.15	1.04	0.14
Iron	26	K-series	7	0.15	0.14	0.07
Sodium	11	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Phosphorus	15	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Sulfur	16	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Chlorine	17	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Potassium	19	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Calcium	20	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Scandium	21	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Titanium	22	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Vanadium	23	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Chromium	24	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Nickel	28	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Cobalt	27	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Zinc	30	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Gallium	31	K-series	0	0.00	0.00	0.00
Germanium	32	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Selenium	34	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Zirconium	40	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Molybdenum	42	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Technetium	43	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Ruthenium	44	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Rhodium	45	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Palladium	46	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Silver	47	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Cadmium	48	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Indium	49	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Tin	50	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Antimony	51	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Iodine	53	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Tellurium	52	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Hafnium	72	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Tungsten	74	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Rhenium	75	L-series	0	0.00	0.00	0.00
Osmium	76	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Gold	79	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Mercury	80	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Thallium	81	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Lead	82	M-series	0	0.00	0.00	0.00
Bismuth	83	M-series	0	0.00	0.00	0.00

ANNEXE II

STUDY OF RECOVERING AND SEPARATING THE WASTE METAL LAYERS AIRCRAFT BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT

Dihia Benyahia, Robert Hausler

Electrochemical Treatment

Abstract—Recovery of waste metals of aircrafts is an important step during recycling process which is harder and more harmful by the presence of different toxic components. This study investigated the effects of different electrolyte (HCl, NaOH, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, NH₄OH) on the separation and recovery of waste metals layers using the electrochemical treatment with a constant voltage 3v. In addition, the influence of electrolyte concentrations (10, 5, 3, 1) mol/l were studied after choosing the most effective electrolyte, the separation processes has been compared with and without electrochemical treatment. In order to analyze the microstructural of aircraft samples Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with Eds and opto-digital microscopy were used. The SEM images result shows that the aircraft waste contains seven layers, with different compounds. The major elements are Aluminum, chromium and titanium. It is observed hydrochloric acid has the best result on complete solving of the middle layer contains highest Aluminum element, so its solution release the other layers. The higher hydrochloric acid concentration and electrochemical process makes the separation of layers 14 times faster. The procedure was successfully separated and recovered three layers (aluminum layer chromium layer and titanium layer). The separation process can recover approximately 466 kg aluminum, 37 kg chromium and 138 kg titanium from 1 ton of waste metal.

Index Terms—aircraft recycling waste metals, electrochemical treatment and hydrochloric acid. Metal recovery.

I. Introduction

The average life of an airplane is approximately 30 years, furthermore 12,000 aircrafts will be out of service at next 20 years thus their storage is no longer a suitable solution, on the other hand the number of airplanes increase dramatically in the last decade [1], [2] so the aerospace industry needs an economical and ecological process for aircraft recycling which is applicable to a wide range of materials. The recycling will reduce the consumption of energy and environment pollution e.g. about 60 to 80% of the airplane structures consist of aluminum alloys, causing a total production of 192000 tons of aluminum in 2008. Recycling of aluminum will save energy and avoid toxic end mud during the aluminum production. On the other hand 10 tons of titanium production need about 10 days at 950 degree Celsius. Recycling of titanium compared to aluminum will

save more energy because the energy required for titanium production is 50% higher than aluminum production [3].

The main process of recycling aluminum alloys which used by the previous researches is grinding and melting. This method requires about 5% of the energy producing new metal [1]-[4]. There is a few researches on the airplane waste metals. Recently AFRA (Aircraft Fleet Recycling Association) uses grinding and melting metal technique but with this process, the materials grinds without separating the coating which contains numerous hazardous and toxic metals (chromium) makes the processes too complex and time consuming [5].

The melting process requires 6000 kcal/kg energy for waste metal, high operation costs due to the large number of operations, and high pollution due to fumes and dross generated during the melting of the scrap[6].

The new researches propose some new methods for the recycling of aluminum alloys used Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) method which is the only method to separate both cast and wrought aluminum into their individual alloys. The major limitation for the LIBS is that the surface of the aluminum scrap must be free of paints, lubricants or adhesives, since the pulse laser can only penetrate to a depth of 30 Å or less on the surface of the aluminum [7], [8].

The other researches propose pressing and hot extrusion aluminum alloy by cold and hot pressing followed by hot extrusion but this method is expensive[9].

Color sorting is another method for alloy separating on the basis of their color as a result of chemical reaction a special solution. But this process cannot use to separate individual alloys within a family e.g. an alloy with high Zinc and low Copper concentration has a similar etching response as an alloy with high Copper and low Zinc contents[7]-[10].

The all new methods mentioned are expensive and not applicable for aerospace recycling industry.

The aim of this work is to propose a green process with the optimum parameters of performance, quality and cost. Many researches are proposed using electrochemical treatment for metal extraction using different acids and bases in waste water, soil, etc.[5]-[21] but there are a few researches in the aerospace industry. This research try to applicate the electrochemical treatment on waste metals of aircraft. The treatment will be used in order to separate and recover the different layers of aircraft waste metals.

II. material and method

A. Sample Preparation

Some round specimen with diameter 2 cm are cut from a wing of airplane manufacture. Precise cutting is used to avoid deformation of samples during cutting process.

B. Microstructure Analysis

One of samples is hot mounted by conductive resin for microstructural analysis as shown in Figure 1. The specimen is polished by different abrasive papers and finishing by 1 micrometer diamond paste solution alumina suspension. Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped by EDS was used to analyze and estimate the chemical composition, opto-digital Olympus microscope model DSX500 was used to observe the different layers and to determine their thickness.



Fig. 1. The specimens and mounted sample.

C. Chemical Process

The electrolytic cell consisted of the rectangle steel cathode with dimension 2*2 cm and sample as anode. Figure 2 shows the electrochemical cell. The samples weight was 1.1 gr before experiment. At the first step the research started with comparative study to compare the effect of different electrolytes on separation process such as Acids (HCl, HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄) and bases (NH₄OH and NaOH). The volume of solution was 500 ml contains acid or bases with concentration 3.3 mol/l. The experiments were done under room temperature with a constant voltage of 3v. After choosing the best electrolyte, different electrolyte concentrations (1mol/l, 3mol/l, 5mol/l and 10mol/l) are tested to find the optimum condition of process for separating different layers of materials.

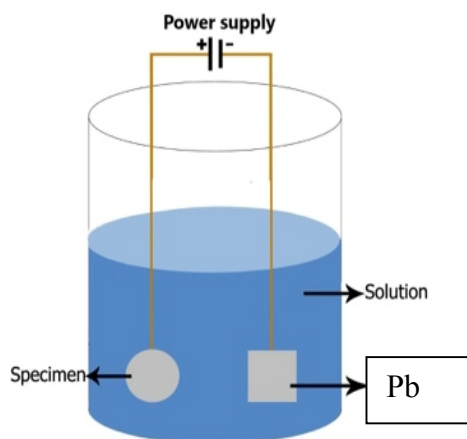


Fig. 2. Electrochemical cell.

III. Results

The SEM image of different layers of sample is shown Figure 3. The first and last layer are resin which is useless in this research. The thickness of each layer and its chemical composition are shown Table 1 and Figure 4 respectively except the resin layers. The chemical composition is result of average of 3 different points of Edx in each layer. It is approximate results.

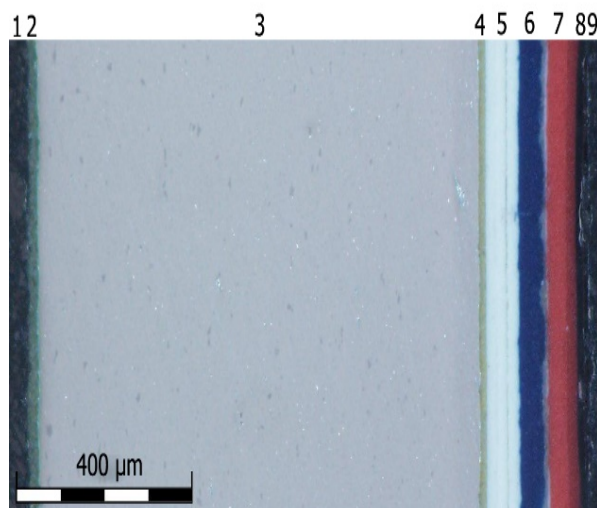


Fig. 3. The SEM image of different layers of sample.

TABLE 1: THE THICKNESS OF LAYERS.	
NO. LAYER	THICKNESS (MM)
LAYER 2	28.137
LAYER 3	991.220
LAYER 4	15.536
LAYER 5	77.744
LAYER 6	59.120
LAYER 7	74.63
LAYER 8	27.965
TOTAL THICKNESS	1274,352

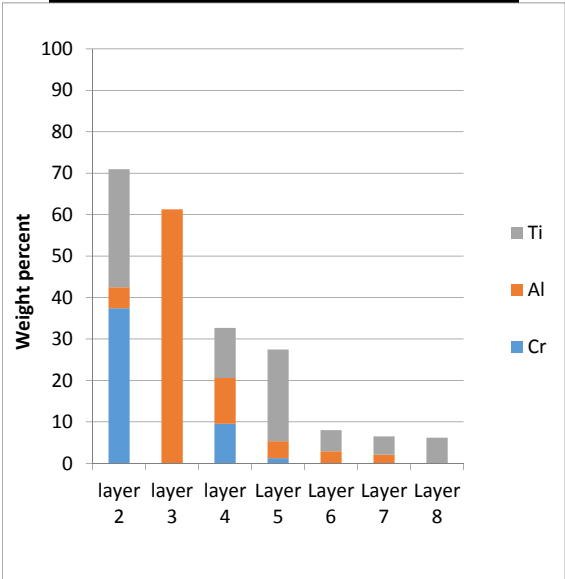


Fig. 4. The chemical composition of salmples layers before treatment.

The major element of layer 2 is chromium and it is called layer A for this research. The major element of layer 3 is aluminum which is called layer B and the major element of layers 4,5,6,7 and 8 is Titanium which is called layer C. There are other elements such as Boron, Barium, Lead, magnesium, gold, silver, tantalum, Hafnium, Rhenium, etc in each layer but the focus is on the Chromium, Aluminum and Titanium in this research.

During electrochemical process HNO3, H2SO4, H3PO4 and NH4OH have a negligible separating effect during 24 hours. But HCl and NaOH can easily solve the middle layer and separate the other layers as shown in the Fig. 5. The Fig. 6 shows the chemical composition of each layer after separation treatment. The effect of HCl and NaOH electrolyte on separation process is shown in table 2.

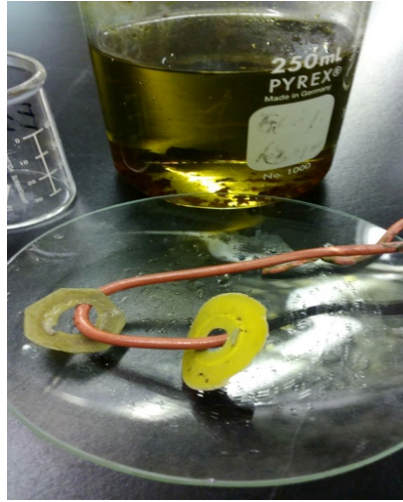


Fig. 5. The separated layers by the electrochemical process.

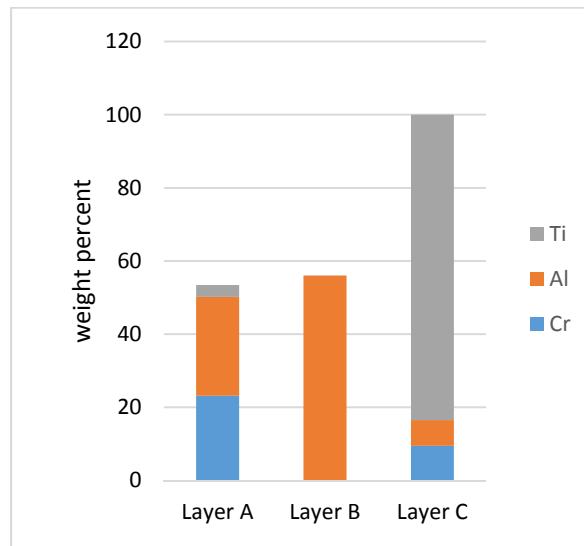


Fig. 6. The chemical composition of samples layers after treatment

TABLE 2: THE EFFECT OF ELECTROLYTES ON SEPARATION PROCESS.

Electrolyte	Time of separation	Results weight (gr)
HCl	39 min	layer A: 0.07
		layer B: 0.86
		layer C: 0.17
NaOH	13 hours	layer A: 0.07
		layer B: 0.86
		layer C: 0.17

The time of separation process and the weight of each layer after separation as a function of electrolyte concentration is shown in table 3.

The effect of Hydrochloric acid treatment on separation process with and without electrochemical treatment using acid concentration of 10 mol/l was 0.5 hour and 7 hours respectively.

TABLE 3: THE EFFECT OF ELECTROLYTE CONCENTRATION ON SEPARATION PROCESS.

Concentration (mol/l)	Time of separation (min)	layer Weight A (gr)	layer Weight B(gr)	layer Weight C (gr)
10	27	0.05	0.80	0.21
5	35	0.06	0.79	0.23
3	40	0.04	0.81	0.22
1	49	0.05	0.82	0.23

IV. Discussion

Figure 3 and Figure 4 shows seven layers with different layer concentration which contain mostly chromium, aluminum and titanium and other elements. The layer B with highest aluminum is the middle layer so its solving will grantee its separation from left and right layers. Layers separating makes the recycling process easier, safer and more ecological. Table 2 shows that the hydrochloric acid separates the layers in shorter times than sodium hydroxide acid because of the affinity of chlorine with aluminum as the results shows good agreement with literature. The other electrolyte cannot separate the layers.

Table 3 shows higher concentration decrease the time required for separation process furthermore the process will be faster by electrochemical process so it is possible to use the electrochemical process for recycling. Also it will have cost, but it will save time, so it can decrease the total cost of process. It is recommended an economic study for the treatment process at future researches.

The separating process recovers about 466 kg aluminum from 1 ton of waste metal on the basis of weight percent that has been showed in figure 6. The resulting solution which contained solved aluminum can be used for water treatment, also it is possible to extract the aluminum from the solution. [22, 23]. It recovers 37 kg chromium and 138 kg titanium, so it is possible to melt the chromium and titanium layers to make alloys. But for other recycling of chromium and titanium it is recommended to separate them for future research. Furthermore it is interesting topic for further research on the life cycle assessment to assess environmental impact of the process.

V. Conclusion

Different layers of waste metals from the wing of airplane has been separated by electrochemical treatment, using Hydrochloric acid. There are seven layers and their major elements are Aluminum, Titanium and chromium. The middle layers contains high content of aluminum thus solving this layer will release the surrounded layers. It is obtained that HCl with electrochemical has the most effective removal and recovery process between Acids (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) and Bases (NH₄OH and NaOH). Electrochemical makes the separation process about 14 times faster compare the process without electrochemical. The proposed method is cheap, fast, non-toxic and practical for aerospace industry. This method cannot separate the all of layers. For future researches it is proposed to develop this method to separate the rest of layers for higher efficiency of recovery.

REFERENCES

- [1] AFRA. *Aircraft Fleet Recycling Association*. 2006-2015; Available from: <http://www.afraassociation.org/>.
- [2] J. Feldhusen, J. Pollmanns, and J. Heller, *End of Life Strategies in the Aviation Industry*, in *Glocalized Solutions for Sustainability in Manufacturing*, J. Hesselbach and C. Herrmann, Editors. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 459-464.
- [3] Y. S. Song, J. R. Youn, and T. G. Gutowski, *Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(8): p. 1257-1265.
- [4] A. P. Mouritz, *Introduction to Aerospace Materials*. 2012: Elsevier Science.
- [5] E. Asmatulu, M. Overcash, and J. Twomey, *Recycling of Aircraft: State of the Art in 2011*. Journal of Industrial Engineering, 2013. **2013**.
- [6] M. Samuel, *A new technique for recycling aluminium scrap*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **135**(1): p. 117-124.
- [7] A. Gesing, and R. Wolanski, *Recycling light metals from end-of-life vehicle*. JOM, 2001. **53**(11): p. 21-23.
- [8] S. Bell, *Final report on scrap management, sorting and classification of aluminum*. Natural Resources Canada Report, 2003.
- [9] J. B. Fogagnolo, *Recycling of aluminium alloy and aluminium matrix composite chips by pressing and hot extrusion*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143-144**: p. 792-795.
- [10] P. B. S chultz, and R. K. Wyss, *Chemical treatment of aluminum alloys to enable alloy separation*. 2000, Google Patents.
- [11] D. R. Sadoway, *New opportunities for metals extraction and waste treatment by electrochemical processing in molten salts*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(03): p. 487-492.
- [12] A. Mittal, *Removal of Yellow ME 7 GL from industrial effluent using electrochemical and adsorption techniques*. International Journal of Environment and Pollution, 2010. **43**(4): p. 308-323.
- [13] S. Vasudevan, J. Lakshmi, and R. Vanathi, *Electrochemical Coagulation for Chromium Removal: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Sludge Characterization*. CLEAN – Soil, Air, Water, 2010. **38**(1): p. 9-16.
- [14] M. A. Barakat, *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater*. Arabian Journal of Chemistry, 2011. **4**(4): p. 361-377.
- [15] K. Dermentzis, *Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation*. International Journal of Environmental Sciences, 2011. **1**(5): p. 697-710.
- [16] F. Fu, and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
- [17] A. K. Golder, *Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry*. Separation and Purification Technology, 2011. **76**(3): p. 345-350.
- [18] M. P. Cervantes, *Conductive Cement Pastes with Carbon Fibers as Anodes in the Electrochemical Chloride Extraction*. Int. J. Electrochem. Sci, 2015. **10**: p. 3830-3840.
- [19] T. Close, *Reversible oxygen scavenging at room temperature using electrochemically reduced titanium oxide nanotubes*. Nat Nano, 2015. **10**(5): p. 418-422.
- [20] A. Demir, S. Pamukcu, and R. A. Shrestha, *Simultaneous Removal of Pb, Cd, and Zn from Heavily Contaminated Mine Tailing Soil Using Enhanced Electrochemical Process*. Environmental Engineering Science, 2015. **32**(5): p. 416-424.
- [21] T. Zheng, *Research trends in electrochemical technology for water and wastewater treatment*. Applied Water Science, 2015: p. 1-18.
- [22] Van Benschoten, J.E. and J.K. Edzwald, *Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride*. Water Research, 1990. **24**(12): p. 1519-1526.
- [23] S. Ghafari, *Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**(2-3): p. 650-656.

Dihia Benyahia was born on April 06, 1992 in Algeria. She graduated from National industrial hygiene and safety institute, Batna, Algeria in 2013. She achieved her license degree in environmental engineering processes; She has two certificates in health and safety, Nebosh certificate in the national examination board in occupational safety and health, England, (2012). IOSH certificate in institution of occupational safety and health, England, (2013). She is studying her M.A. degree in environmental engineering Since 2014 in the superior school of technology Québec university, Canada.

Her current research include: recycling of airplanes, the recovering of waste metals, separating different toxic metals for the economic and the ecologic process.

Robert Hausler was born on December 12, 1957 in Suiss. He achieved Civil engineering environment Ph.D, École polytechnique, Montreal, Canada (1990). Civil engineering M.Sc.A, Montreal, Canada, (1984). Chemistry B.SC, University of Genève, Suiss (1982). Chemical Engineering, B.Ing, School of Engineering Genève, Suiss, (1978). He is an Associate Professor at ÉTS, UQAM, Ecole polytechnique, (1990-2015).

Dr.Robert is an expert on Engineering and Environmental Chemistry, Analysis of the cycles of life and sustainable development, Management of environmental information, Satisfaction analysis environmental projects, Methods of Treatment of industrial wastewater and municipal, Nanotechnology applied to environmental protection, Application of the 4R-VD for integrated waste management, Reengineering of infrastructure networks in the context of urban ecosystems, Cybernetic Transport System (Serpentine) Urban.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AAC. (2009). "L'aluminium, dépliant d'informations générales." Association de l'Aluminium du Canada.
- AFRA. (2015). Aircraft Fleet Recycling Association. Consulté le 30 juillet 2015, à <http://www.afraassociation.org/>.
- Ayçe, Ç. (2013). Euronews. Consulté le 25 juillet 2015, à <http://fr.euronews.com/2013/09/16/recycler-les-avions-en-fin-de-vie/>.
- Rachida, B. (2013). Actu-environnement. Consulté le 25 juin 2015, à <http://www.actuenvironnement.com/ae/dossiers/transport-recyclage/marche-niche-avion.php>.
- Adetogun, A. (2010). An investigation of chromium and nickel uptake in tomato plants irrigated with treated waste water at the Glen Valley Farm.
- AFRA. (2016). "Aircraft Fleet Recycling Association. <http://www.afraassociation.org/>."
- Agatzini-Leonardou, S., P. Oustadakis. (2008). "Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure." *Journal of hazardous materials*, vol. 157 (2): 579-586.
- APERAM. (2015). L'acier inoxydable et la corrosion. Consulté le 15 mars.2016, à http://www.aperam.com/uploads/stainlesseurope/Brochures/Leaflet%20corrosion_Fr_436Ko.pdf.
- Asic-industries. (2015). Décapage écologique par amidon de blé. Consulté le 15 mars 2016, à <http://asic-industries.fr/-Decapage-ecologique-par-amidon-de-14-.html>.
- Asmatulu, E., M. Overcash. (2013). Recycling of Aircraft: State of the Art in 2011. *Journal of Industrial Engineering* 2013.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no (4): 361-377.
- Beauchesne, I. (2008). Enlèvement par voie électrochimique des métaux de boues d'épuration biologiques municipales Université du Québec, INRS-Eau, Terre et Environnement.
- Bell, S., B. Davis. (2003). "Final report on scrap management, sorting and classification of aluminum." Natural Resources Canada Report.

- Biswas, R. K., M. A. Habib. (1992). "A study on the recovery of titanium from hydrofluoric acid leach solution of ilmenite sand." *Hydrometallurgy*, 28 (1), 119-126.
- Blazy, p. et Hermant, V. (2014). "Metallurgie extractive du chrome. Techniques de l'ingenieur metallurgie extractive et recyclage des metaux de transition." Plansee (2014).
- Braud, A. (2007). Procédé de phytoextraction par du chrome, du mercure et du plomb, Université de Haute Alsace- Mulhouse, 1-261.
- Camargo, F., B. Okeke. (2003). In vitro reduction of hexavalent chromium by a cell-free extract of *Bacillus* sp. ES 29 stimulated by Cu^{2+} . *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62 (5-6), 569-573.
- Cd2e. (2015). Métaux ferreux et non ferreux. Consulté le 5 mars 2016, à <http://www.cd2e.com/node/266>.
- Cervantes, M. P., C. B. Durstewitz. (2015). "Conductive Cement Pastes with Carbon Fibers as Anodes in the Electrochemical Chloride Extraction." *Int. J. Electrochem. Sci*, 10: 3830-3840.
- CETIM. (2015). Le recyclage du titane. Consulté le 8 mars 2016, à <http://www.cetim.fr/fr/Mecatheque/Veille-technologique/Le-recyclage-du-titane>.
- Chui, V. W. D., K. W. Mok. (1996). Removal and recovery of copper(II), chromium(III), and nickel(II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environment International*, 22(4): 463-468.
- Cleansky. (2010). from. Aviation et écologie. Consulté le 25 mars 2016, à http://www.cleansky.eu/sites/default/files/documents/french_version_of_europolitics_-_clean_sky.pdf.
- Close, T., G. Tulsyan. (2015). Reversible oxygen scavenging at room temperature using electrochemically reduced titanium oxide nanotubes. *Nat Nano*, 10(5): 418-422.
- Coldjet. (2015). Flash Jet, the force of nature. Consulté le 25 mars 2016, à <http://www.coldjet.com/fr/products/flashjet.php>.
- Corporation, Environmental Centre. (1999). Tri-services Demonstration and Validation of the FLASHJET, Process for Military Application. CH-53 Off- Aircraft Component EconomicAnalysis.
- Coulson.J.M, Richardson, J.F. (1979). Chemical Engineering. Backhurst, J.R.; Harker, J.H. 778.

- Crini, G. et P.-M. Badot (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Univ. Franche-Comté. 352.
- Cyril, F. (2012). Entrevoisins. consulté le 30 janvier 2016, à http://www.entrevoisins.org/aerien/avions/recyclage_avion.aspx.
- Das, S. K. et J. G. Kaufman (2008). Recycling aluminum aerospace alloys. *Advanced Materials and Processes*, 166(3): 34.
- Demir, A., S. Pamukcu, et al. (2015). "Simultaneous Removal of Pb, Cd, and Zn from Heavily Contaminated Mine Tailing Soil Using Enhanced Electrochemical Process." *Environmental Engineering Science*, 32(5): 416-424.
- Dermentzis, K., A. Christoforidis, et al. (2011). "Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation." *International Journal of Environmental Sciences*, 1(5): 697-710.
- Des Parcs, C.-B. and R. Wright "Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux: protection de la vie aquatique."
- Dulski, T. R. (1996). A manual for the chemical analysis of metals, ASTM West Conshohocken.
- EAA (2004). Aluminium Recycling in Europe – The Road to High Quality Products. European Aluminium Association.
- EFSA. (2015). from <http://www.efsa.europa.eu/fr/supporting/pub/54e.htm>.
- Encyclo-ecolo (2015).
- Environnement. Canada. (1999). changement climatique Canada. Consulté le 30 janvier 2016, à <https://www.ec.gc.ca/toxiquetoxics/Default.asp?lang=Fr&n=98E80CC6-1&xml=2F07427C-18EA-4DD4-AC30-380B332993AA>.
- Environnement, D. (2012). Consulté le 30 janvier 2016, à <http://www.derichebourg.com/dam?media-id=56af66626354ec5e008b5140&>.
- Febelauto. (2015). Consulté le 30 janvier 2016, à <http://www.febelauto.be/fr/processus-de-recyclage/broyer/>.
- Federec. (2015). Consulté le 30 janvier 2016, à <http://www.federec.org/>.
- Feldhusen, J., J. Pollmanns, et al. (2011). End of Life Strategies in the Aviation Industry. Globalized Solutions for Sustainability in Manufacturing. J. Hesselbach and C. Herrmann, Springer Berlin Heidelberg: 459-464.

- Feldhusen, J., J. Pollmanns, et al. (2011). End of Life Strategies in the Aviation Industry. Globalized Solutions for Sustainability in Manufacturing: Proceedings of the 18th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, Germany, May 2nd - 4th, 2011. J. Hesselbach and C. Herrmann. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 459-464.
- FMDM. (2015). Retrieved, Consulté le 30 janvier 2016, à <http://www.fmdm.rnu.tn/uploaded/file/Cours%20Biomateriaux.pdf>.
- Fogagnolo, J., E. Ruiz-Navas, et al. (2003). "Recycling of aluminium alloy and aluminium matrix composite chips by pressing and hot extrusion." *Journal of Materials Processing Technology*, 143: 792-795.
- Fogagnolo, J. B., E. M. Ruiz-Navas, et al. (2003). "Recycling of aluminium alloy and aluminium matrix composite chips by pressing and hot extrusion." *Journal of Materials Processing Technology*, 143–144: 792-795.
- Fu, F. and Q. Wang (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review." *Journal of Environmental Management*, 92(3): 407-418.
- Gaustad, G., E. Olivetti, et al. (2008). Economic and environmental evaluation of various aluminum scrap upgrading options using chance constrained optimization modeling. Global symposium on recycling, waste treatment, and clean technology (REWAS).
- Gesing, A. and R. Wolanski (2001). "Recycling light metals from end-of-life vehicle." *JOM*, 53(11): 21-23.
- Ghafari, S., H. A. Aziz, et al. (2009). "Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum." *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3): 650-656.
- Golder, A. K., A. K. Chanda, et al. (2011). "Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry." *Separation and Purification Technology*, 76(3): 345-350.
- Green, J. A. (2007). Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability, ASM International.
- Gupta, V. K., M. Gupta, et al. (2001). "Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste." *Water Research*, 35(5): 1125-1134.

- Hafez, A. I., M. S. El-Manharawy, et al. (2002). "RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2." *Desalination*, 144(1-3): 237-242.
- Haynes, W. M. (2014). *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press.
- Hellopro. (2015). Consulté le 30 janvier 2016, à <http://www.hellopro.fr/traitement-electrochimique-des-effluents-2007177-fr-1-feuille.html>.
- Hess, W. T., A. Kurtz, et al. (1995). "Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology." John Wiley & Sons Ltd., New York.
- Hine, F. (2012). *Electrode processes and electrochemical engineering*, Springer Science & Business Media.
- Hua, L., J. Liu, et al. (2015). "Effect of Adipic Acid on DEIS Characteristics during the Aluminium Anodizing Process in Sulfuric Acid Bath." *Int. J. Electrochem. Sci*, 10: 2194-2205.
- Ingrif. (2015).from. http://www.ingrif.com/_component/_catalog/catalog.asp?lg=1&M=2&c=135&p=90.
- Itzkowitch, Z. (2008). "1ère Plateforme européenne de démantèlement aéronautique." Dossier de presse Bartin Aero Recycling.
- Kocaoba, S. and G. Akcin (2002). "Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2." *Talanta*, 57(1): 23-30.
- Koller, E. (2004). *Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues*, Dunod.
- Larson, H. R. and T. W. Eagar (1998). "The plasma-enabled recovery of titanium by the electrolysis of titanate slags." *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 50(9): 56-57.
- Latrémouille-Viau, J. (2009). *Traitement en fin de vie des avions et valorisation de l'aluminium*.
- Lesechos. (2015). Consulté le 30 janvier 2016, à http://www.lesechos.fr/23/06/2015/lesechos.fr/021147481461_aeronautique--le-recyclage-des-avions-attire-les-investisseurs.htm.
- Léon, S. (2015). Universalis. Consulté le 6 mars 2016, à <http://www.universalis.fr/encyclopedie/titane/>.

- Li, H., Z. Li, et al. (2008). "A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads." *Bioresource Technology*, 99(14): 6271-6279.
- Louvigné, P.-F. (2008). *Le marché du titane métal : veille et enjeux*.
- Lu, X., T. Hiraki, et al. (2012). "Thermodynamic analysis of separation of alloying elements in recycling of end-of-life titanium products." *Separation and purification technology*, 89: 135-141.
- Machine-outil. (2015). Consulté le 30 janvier 2016, à <http://www.machine-outil.com/actualites/t171/a3778-wheelabrator-group-propose-une-solution-economique-pour-le-decapage-des-essieux.html>.
- Malavallon, O. (2011). Consulté le 30 janvier 2016, à <http://airlines.iata.org/analysis/aircraft-recycling-the-life-and-times-of-an-aircraft>.
- Massara, H., C. N. Mulligan, et al. (2008). "Hexavalent chromium removal by viable, granular anaerobic biomass." *Bioresource technology*, 99(18): 8637-8642.
- minesqc (2016).
- Mittal, A., R. Jain, et al. (2010). "Removal of Yellow ME 7 GL from industrial effluent using electrochemical and adsorption techniques." *International Journal of Environment and Pollution*, 43(4): 308-323.
- Mouritz, A. P. (2012). *Introduction to Aerospace Materials*, Elsevier Science.
- Myrtille, D. (2015). *Usinenouvelle..* Consulté le 6 mars 2016, à <http://www.usinenouvelle.com/article/le-casse-tete-du-recyclage-des-avions.N337147>.
- Neutralac. (2015). consulté le 15 mars 2016, à <http://www.neutralac.com/fr/index.html>.
- News.duvivier. (2015). consulté le 15 mars 2016, à <http://news.duvivier.fr/le-tannage-du-cuir/>.
- Organo, G. (1997). *Le decapage a sec avec media plastique gagne du terrain*, Librairie de traitements de surface.
- Pradhan, J., S. N. Das, et al. (1999). "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud." *Journal of Colloid and Interface Science*, 217(1): 137-141.
- Rad, S. M., S. Mirbagheri, et al. (2009). "Using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution." *Eng Technol*, 57: 348-352.

- Reddy, K. R. and C. Cameselle (2009). Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwater, John Wiley & Sons.
- Sadoway, D. R. (1995). "New opportunities for metals extraction and waste treatment by electrochemical processing in molten salts." *Journal of Materials Research*, 10(03): 487-492.
- Samuel Giraud. (2015). Ecogisements. Recyclage des avions. Consulté le 38 mars 2016, à <http://www.ecogisements.org/recyclage-des-avions-retombees-economiques-3488>.
- Samuel, M. (2003). "A new technique for recycling aluminium scrap." *Journal of Materials Processing Technology*, 135(1): 117-124.
- San Román, M. F., E. Bringas, et al. (2010). "Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1): 2-10.
- Schlesinger, M. E. (2013). Aluminum recycling, CRC Press.
- Schultz, P. B. and R. K. Wyss (2000). Chemical treatment of aluminum alloys to enable alloy separation, Google Patents.
- Sherbrooke-oem. (2016). from <http://www.sherbrooke-oem.com/tri-optique>.
- Sole, K. C., A. Feather, et al. (1999). "Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction: Part 3. Continuous mini-plant trials." *Hydrometallurgy*, 51(3): 275-284.
- Song, Y. S., J. R. Youn, et al. (2009). "Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(8): 1257-1265.
- Stéphane, C. (2011). La presse. Consulté le 6 mars 2016, à <http://affaires.lapresse.ca/portfolio/formation-en-aerospatiale/201111/29/01-4472680-faire-de-montreal-un-pole-du-recyclage-des-avions.php>.
- Techniques-ingenieur (2016). "Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages."
- Techniques-ingenieur. (2016). "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement." from <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>.

- Towle, I. (2007). "The aircraft at the End of Life Sector: A Preliminary Study." University of Oxford, available online: users.ox.ac.uk/~pgrant/Airplane%20end%20of%20life.pdf.
- Trifi, I. M. (2013). Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée.
- Udppc.asso. (2015). from. <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/component/content/article?id=372:titane-presentation>.
- Van Benschoten, J. E. and J. K. Edzwald (1990). "Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride." *Water Research*, 24(12): 1519-1526.
- Vasudevan, S., J. Lakshmi, et al. (2010). "Electrochemical Coagulation for Chromium Removal: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Sludge Characterization." *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38(1): 9-16.
- Veronesi, P., S. Gaiani, et al. (2013). "Recycling of alpha-titanium technological scrap for exhaust system parts manufacturing." *Journal of Cleaner Production*, 53: 332-340.
- Vulcan, T. (2008). "Chromium: More Than Fancy Trim." from <http://seekingalpha.com/article/96172-chromium-more-than-fancy-trim>.
- Walsh, F. (2001). "Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion." *Pure and applied chemistry*, 73(12): 1819-1837.
- Xiang, X., X. Wang, et al. (2014). "Recovery of titanium from the slurry formed in crude TiCl_4 by reactive distillation with NaCl-AlCl_3 and recycling of NaCl-AlCl_3 by vacuum distillation." *Vacuum*, 108: 6-11.
- Yoon, J., G. Amy, et al. (2009). "Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes." *Chemosphere*, 77(2): 228-235.
- Zheng, H. and T. H. Okabe (2008). "Recovery of titanium metal scrap by utilizing chloride wastes." *Journal of Alloys and Compounds*, 461(1): 459-466.
- Zheng, T., J. Wang, et al. (2015). "Research trends in electrochemical technology for water and wastewater treatment." *Applied Water Science*: 1-18.

